

THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

HAMID ZAHABI

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences Physiques

1^{re} Thèse. — **Contribution à l'étude des hydrates d'aluminates
calciques et de leurs sels ternaires.**

2^{me} Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 30 novembre 1937 devant la Commission d'examen

Président M. TRAVERS,

Examineurs . . . } MM. CHEVALLIER,
LAFFITTE.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937

THÈSES

PRÉSENTÉES

A la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PAR

HAMID ZAHABI

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Licencié ès-Sciences Physiques

1^{re} Thèse. — **Contribution à l'étude des hydrates d'aluminates
calciques et de leurs sels ternaires.**

2^{me} Thèse. — **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 30 novembre 1937 devant la Commission d'examen

Président	M. TRAVERS.
Examineurs	MM. CHEVALLIER. LAFFITTE.

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1937

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: N...

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires:

MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT, DARMOIS E.,
GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.
RAYBAUD, BOURION, CUENOT, GAIN, LEAU.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FEREE,

DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

Secrétaire honoraire: M. BERTRAND.

Professeurs:

MM. MAUDUIT.	Electrotechnique.
HUSSON.	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.	Chimie industrielle.
DELSARTE	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON.	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
URION	Chimie.
DUBREIL	Calcul différentiel et intégral.
REMY.	Zoologie.
CERIGHELLI.	Botanique.
DONZELOT.	Chimie physique et Electro- chimie.
JOLY.	Géologie de Lorraine.
LAPORTE	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. LERAY.	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
DIEUDONNÉ	Mathématiques
CHALAUD	Botanique.

Secrétaire: M. LAPOINTE.



A Sa Majesté Impériale

REZA SCHAH PAHLAVI

Fondateur, Organisateur et Réformateur

de l'Iran Moderne.

REZA SCHAH PAHLAVI

REZA SCHAH PAHLAVI

A MES PARENTS

A MON FRÈRE

Témoignage de ma profonde affection et de reconnaissance.

A mon Maître

M. A. TRAVERS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy,
Directeur à l'Ecole supérieure des Industries chimiques.

Respectueux hommage.

AVANT-PROPOS

Ces recherches représentent une contribution à l'étude des aluminates de chaux hydratés et de leurs composés d'addition avec les sels de chaux.

Elles nous ont permis d'apporter quelques résultats nouveaux dans le problème extrêmement difficile de la constitution des aluminates de chaux.

Nous divisons notre exposé en sept parties:

A. — *Dans la première partie nous donnons une préparation originale de l'hexahydrate de l'aluminate tricalcique cubique et étudions ses propriétés.*

B. — *Dans la seconde partie, nous présentons l'étude des complexes ternaires dérivant de cet aluminate.*

C. — *La troisième partie est consacrée aux méthodes de préparation et aux propriétés de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé, dont l'existence avait été jusqu'ici à peine entrevue.*

D. — *La quatrième partie traite de la préparation du sulfoaluminate de chaux et du chloroaluminate de chaux par action du phénate de calcium sur les sels d'alumine.*

E. — *Dans la cinquième partie, nous faisons une étude comparée des divers composés ternaires possibles entre les aluminates calciques et les sels de chaux.*

F. — *La sixième partie traite de l'interprétation des résultats précédents:*

Nous attribuons la différence des propriétés des composés

ternaires à leur origine différente. Les uns dériveraient de l'acide orthoaluminique AlO^3H^3 , les autres de l'acide métaaluminique AlO^2H .

G. — La septième partie comporte un essai d'interprétation des aluminates calciques dans la théorie des complexes de WERNER.

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la bienveillante direction de M. le Professeur A. TRAVERS, directeur de l'Ecole Supérieure des Industrie chimiques. Qu'il me soit permis de lui exprimer, ici, ma profonde gratitude pour les conseils sages et éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer, et de l'assurer de mon respectueux dévouement. Je prie MM. les Professeurs CHEVALLIER et LAFFITTE, d'accepter, avec mes plus vifs remerciements, l'hommage de mon profond respect.

INTRODUCTION

Depuis longtemps, on a pensé à éclaircir la question de la constitution des ciments. L'analyse chimique, microscopique et surtout le spectre aux rayons X des ciments Portlands, ont révélé la présence des sels binaires et ternaires de l'alumine, de la silice et de la chaux. De là résulte l'intérêt immédiat de l'étude approfondie de ces constituants. LE CHATELIER (1), a rattaché le phénomène de « prise » du ciment Portland à l'hydratation de l'aluminate tricalcique, bien qu'à ce moment-là ce corps n'ait été que très rarement reconnu dans le clinker, soit par l'analyse aux rayons X, soit par des recherches pétrographiques.

Ce sont les travaux de RANKIN (2), BRAUNMILLER et BOGUE (3), qui ont apporté par l'analyse aux rayons X, la démonstration indiscutable de la présence de l'aluminate tricalcique comme constituant du ciment Portland.

GALLO (3), a indiqué la présence du composé $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 1 \text{OH}_2\text{O}$ dans les mortiers pouzzolaniques.

D'après BATES (5), l'aluminate tricalcique est le seul qui soit présent dans le ciment Portland avec ses propriétés normales. Il est certain que dans le ciment fondu les aluminates de chaux hydratés jouent un rôle de premier plan, puisque le constituant fondamental de ce ciment est l'aluminate monocalcique.

Aujourd'hui, la plupart des auteurs admettent que les ciments alumineux gâchés renferment des aluminates de chaux hydratés, ce qui montre combien la question des ciments est liée à celle des aluminates de chaux hydratés.

Comme c'est l'étude du ciment après « gâchage », c'est-à-

dire l'étude de la prise, du durcissement et de la résistance aux divers agents corrosifs qui importe; de ce fait l'étude des aluminates de calcium hydratés et en particulier celle de l'aluminate monocalcique et de l'aluminate tricalcique s'impose.

Différents auteurs ont tâché de préparer l'aluminate monocalcique hydraté, mais comme nous le montrerons plus loin, son existence à l'état cristallisé est encore inconnue. L'instabilité relativement grande de ses solutions ont empêché la recherche de ses propriétés.

Par contre, la littérature est beaucoup plus riche en ce qui concerne l'aluminate tricalcique hydraté, mais les difficultés de préparations de ce sel, ont empêché toute étude systématique de ses propriétés, telle que la formation des sels ternaires avec les sels de calcium.

L'étude de ces ternaires est d'une importance capitale, puisqu'ils se forment chaque fois que le ciment est plongé dans le milieu contenant le sel de calcium.

CANDLOT (6) et MICHAËLIS (7) ont les premiers remarqué que les sels de chaux ajoutés à un ciment Portland, jouent le rôle d'accélérateur ou de retardateur de prise.

FORSEN (8), d'après une étude comparative de l'action des divers sels de calcium sur un seul échantillon du ciment Portland, déduit qu'il s'agit de réactions chimiques entre ces sels et l'aluminate tricalcique.

Dans notre travail, nous avons tâché d'apporter quelques lumières sur les points encore obscurs des aluminates de Ca et des ciments.

PREMIÈRE PARTIE

Recherches

sur

l'Aluminate tricalcique hydraté cubique

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

TISSIER (9) a préparé par double décomposition des précipités gélatineux correspondant à la formule d'aluminate tricalcique, contenant 33 à 52 % d'alumine, sans alumine ni chaux libre.

LÖWIG (10), en traitant la solution de l'aluminate alcalin à l'ébullition par un lait de chaux, a précipité un produit qui avait approximativement la composition d'aluminate tricalcique.

Beaucoup d'auteurs ont étudié la formation des aluminates, en hydratant les aluminates de calcium anhydres, préparés par voie sèche.

CANDLOT (11) a, le premier, trouvé l'hydrate :



en traitant l'aluminate tricalcique anhydre avec de l'eau, il a obtenu de tablettes hexagonales, trouvées par d'autres chercheurs plus tard.

ALLEN et ROGER (12), en traitant l'eau de chaux tiède par une solution d'aluminate de potassium, ont précipité un aluminate cristallisé en dodécaèdres microscopiques dont la composition est :



NORTH (13), voulant préparer de l'aluminate tricalcique

hydraté, par hydratation de l'aluminate anhydre, trouve que ce dernier se décompose en donnant l'aluminate bicalcique hydraté et de la CaO.

KAISERMANN (14), a obtenu l'aluminate tricalcique hydraté en petits hexagones par hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre.

RANKIN (15) et BATES (16), ont résolu le problème de l'existence de l'aluminate tricalcique anhydre.

RANKIN (17) et MERWIN trouvent que l'hydratation de $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO}$ anhydre donne des produits amorphes.

KLEIN et PHILLIPS (18), ont préparé par l'hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre avec de l'eau des plaques hexagonales, des aiguilles et des sphérolithes, et ont remarqué que les produits amorphes obtenus par RANKIN et MERWIN devenaient cristallisés au bout d'un certain temps.

BATES et KLEIN (19), ont refait l'hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre et confirmé l'obtention des produits cristallisés.

PULFRICH et LINCK (20), indiquent la formule :



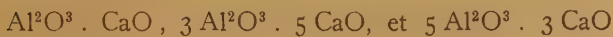
pour leurs petites tablettes hexagonales obtenues par l'hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre fraîchement préparé.

KRISTO RADEFF (21), a fait une série d'expériences avec tous les aluminates anhydres préparés par voie sèche tels que (1) $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO}$, (2) $3 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5 \text{CaO}$, (3) $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO}$. En hydratant ces corps, il trouve que le produit final est l'aluminate tricalcique, à condition qu'il y ait assez de CaO en solution dans les cas du (1) et du (2). Le même corps a été préparé par action de l'eau de CaO sur alumine.

LERCH et BOGUE (22), ont préparé par hydratation du ciment Portland, l'hydrate :



WELLS (23), en traitant les aluminates anhydres :



par l'eau à froid (21° C.), trouve l'aluminate tricalcique en icositétraèdres, en rhombododécaèdres et en tablettes hexagonales.

THORVALDSON (24) et ses collaborateurs, ont hydraté l'aluminate tricalcique anhydre, sous la pression de la vapeur d'eau à 150° C., ils ont obtenu des trapézoèdres de formule :



THORVALDSON (25), en hydratant l'aluminate tricalcique anhydre par l'eau à une température supérieure à 25° C., a obtenu des cubes de formule : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$.

Mais à température inférieure à 25° , ils (26) ont obtenu des lamelles hexagonales, des aiguilles et des sphérolithes qu'ils considèrent également comme l'aluminate tricalcique hydraté, sans cependant en donner l'analyse.

THORVALDSON (27) a préparé des hydrates supérieurs de l'aluminate tricalcique, par hydratation de l'aluminate anhydre dans de l'eau glacée et maintien du produit obtenu dans des exciccateurs renfermant une tension de vapeur d'eau déterminée.

Enfin, THORVALDSON (28) a préparé l'aluminate tricalcique cubique en partant d'un mélange d'alumine et de CaO exactement dans le rapport $1/3$ et les combinant à 150° C., sous pression de vapeur d'eau.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (29), ont préparé l'aluminate tricalcique hydraté en aiguilles très propres, en ajoutant à une solution diluée d'aluminate de potassium, un mélange de la $\text{Ca}(\text{OH})^2$ et du $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$ de façon à réaliser un pH strictement limité entre 11,57 et 11,62.

GUMMAR ASSARSON (30), indique que si on fait réagir de l'eau de CaO sur l'aluminium métallique, on obtient des produits différents, suivant la température :

1° à 22° C., on obtient une quantité importante d'alumine, quelques tablettes hexagonales et quelques icositetraèdres, analogues à hexahydrate de l'aluminate tricalcique de THORVALDSON ;

2° à 40° C., on ne fait plus l'alumine, mais les deux formes d'aluminates coexistent ;

3° à 60°-90° C., on obtient uniquement l'aluminate en icositetraèdres, hexaèdres et rhombododécaèdres de formule :



KOYANAGI (31), en agitant énergiquement du ciment Portland finement broyé avec de l'eau, a constaté quelque temps après l'addition de l'eau de chaux au filtrat clair, un dépôt cristallin de composition : $\text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{CaO} . 10,5 \text{H}^2\text{O}$.

NAGAI (32), a effectué une série de travaux sur la synthèse hydrothermale des aluminates de Ca, à partir de CaO et d'argile, en chauffant des mélanges variés de ces constituants dans l'autoclave sous la pression de vapeur d'eau. Il a constaté la formation de l'aluminate cubique de THORVALDSON, en même temps que celle de l'aluminate bicalcique.

MYLIUS (33), a fait réagir l'eau de CaO à 1 gr. 2 par litre sur le bronze d'aluminium (proportion 3 CaO pour 1 Al^2O^3). A 50° il y a formation des sphérolithes et des hexagones, en évaporant 2/3 de la solution, il obtint des hexaèdres et des rhombodécaèdres de composition voisine de ::



Il (34) a préparé l'hydrate à 12 H^2O par action de l'eau de CaO sur une solution diluée d' AlO^2K .

KOYANAGI (35), étudiant l'hydratation du ciment fondu a trouvé qu'en mélangeant une solution d'aluminate monocalcique et de l'eau de CaO en proportions variables, en travaillant à 19°-20° C., on obtient des produits différents suivant la valeur du rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ dans le mélange.

C'est ainsi qu'il a préparé l'hexahydrate tricalcique de THORVALDSON en icositétraèdres (pour un rapport variant entre 4,87 et 8,07), ou en hexakisotétraèdres (rapport variant de 9,10 à 10,08) ou en cubes (rapport variant de 13,99 à 33,18).

MM. TRAVERS et LEDUC (36), ont étudié l'évolution des aluminates de Ca hydratés tels que: l'aluminate tricalcique en aiguilles et les aluminates basiques en bâtonnets soyeux, en sphérolithes et en hexagones, sous l'influence de la température, et ont trouvé que toutes ces formes évoluent sous l'action de la chaleur vers la forme tricalcique hydratée cubique décrite par THORVALDSON.

LAFFUMA (37), a préparé divers aluminates par action des quantités croissantes d'eau de chaux sur une solution d'aluminate monocalcique, et a remarqué que tous ces aluminates sont transformés très rapidement à 80° C., par un excès de CaO en aluminate tricalcique cubique.

MM. TRAVERS et LEDUC (38), ont fait réagir la CaO solide sur une solution de $(\text{NO}_3)_3\text{Al}$, dans la proportion de 6 molécules de CaO pour une d'alumine, et chauffaient à l'autoclave sous pression de vapeur d'eau à 120° C., ils obtenaient ainsi de gros cristaux d'aluminate de THORVALDSON.

Ils (39) ont indiqué une autre méthode de préparation de l'aluminate cubique qui consiste à chauffer un mélange d'aluminate monocalcique, et de l'eau de CaO nécessaire pour

former le tricalcique. Le chauffage a été effectué à 100° sous la pression atmosphérique.

NACKEN et MOSELBACH (40), ont étudié le système ternaire $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Ils ont trouvé qu'en les agitant à 30° C., pendant un temps variable de 2 à 35 jours, on laisse déposer le trialuminate: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, le dialuminate: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CaO} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ou des mélanges variables de ces deux phases. L'identification des phases a été faite au microscope.

*
* *

Nous avons résumé les différentes méthodes de préparation de l'aluminate tricalcique, et commençons la discussion de ces travaux.

Discussions des travaux précédents

Les aluminates hydratés qui interviennent dans la prise des aluminates anhydres, ont été très étudiés, comme le montre la littérature, mais les contradictions ne manquent pas et tiennent en partie du moins aux conditions différentes et la plupart du temps insuffisamment précisées de leur préparation.

Ces différentes méthodes de préparations peuvent être classées en deux groupes :

1^{er} groupe. — On produit l'aluminate tricalcique hydraté en partant des matières premières solides, il y a deux cas à considérer :

a) On hydrate l'aluminate tricalcique anhydre. En effet, il pouvait paraître à priori naturel de partir des aluminates anhydres, puisque leurs hydrates se forment dans la prise des ciments. C'est ainsi qu'ont fait la plupart des auteurs : CANDLOT, NORTH, KAISERMANN, RANKIN et BATES, RANKIN et MERWIN, KLEIN et PHILIPPS, BATES et KLEIN, PULFRICH

et LINCK, KRISTO RADEFF, LERCH et BOGUE, et THORVALDSON.

A cette méthode de préparation, on peut faire les objections suivantes :

L'hydratation totale de l'aluminate anhydre s'effectue *très lentement* et n'est que superficielle, elle se fait de la périphérie vers l'intérieur des grains et la formation de l'hydrate à l'extérieur du grain ralentit l'accès de l'eau à l'intérieur.

Les mesures précises d'ANDEREGG et HUBBEL (41), sur l'hydratation des grains de grosseur uniforme, ont jeté quelque lumière sur la lenteur de cette hydratation.

C'est ainsi que dans la vapeur d'eau saturante à 150° C., il a fallu 100 heures à THORVALDSON (42), pour hydrater entièrement son aluminate tricalcique anhydre, et 15 jours pour obtenir le même hydrate à la température ordinaire.

Ici comme dans le cas des ciments la lenteur d'hydratation peut s'expliquer par deux théories :

1° Par la théorie cristalloïdale de H. LE CHATELIER (44) : l'hydratation est accompagnée de la formation autour des grains, d'une enveloppe imperméable de petits cristaux invisibles au microscope, et cette enveloppe empêche l'accès de l'eau au cœur du grain.

2° Par la théorie colloïdale de K. KÜHL (45) : la couche superficielle du grain en s'hydratant forme une pellicule de gel qui joue le rôle de protecteur et empêche l'hydratation de continuer à l'intérieur du grain.

Comme on le voit, cette méthode de préparation est longue, nécessite la préparation préalable de l'aluminate anhydre, ce qui n'est pas déjà très facile, mais on a l'avantage de pouvoir préparer à la fois une grande quantité d'aluminate.

b) La matière première solide n'est pas l'aluminate tricalcique anhydre, mais dans les corps de départ figurent un ou plusieurs composés solides tels que: chaux, alumine ou aluminium métallique. Les auteurs: LÖWIG, KRISTO, RADEFF, THORVALDSON, ASSARSON, KOYANAGI, MYLIUS. MM. TRAVERS et LEDUC, LAFUMA, NACKEN et MOSELBACH, l'ont préparé par cette méthode.

Ici nous remarquons que la réaction d'un solide en excès sur la solution dans laquelle il est en suspension, ou sur un autre solide également peu soluble, ne peut être que partielle. Les produits précipités englobent les particules qui n'ont pas réagi, de plus les phénomènes d'adsorption jouent un rôle très important, et une agitation même forte et prolongée ne peut rendre la transformation totale.

2^{me} groupe. — Préparation à partir des solutions des matières premières. Différents auteurs tels que: TISSIER, ALLEN et Roger, L.-S. WELLS. MM. TRAVERS et SEHNOUTKA, MYLIUS, K. KOYANAGI, MM. TRAVERS, LEDUC et LAFUMA, ont cherché à produire l'aluminate tricalcique hydraté en partant des solutions des matières premières, mais le produit final de la réaction n'est pas formé d'une seule phase, et si on ne prend pas des précautions particulières on peut difficilement arriver à produire un seul composé. C'est ainsi que MM. TRAVERS et SEHNOUTKA, pour préparer l'aluminate en aiguilles pures, ont été obligés de travailler dans une zone de pH strictement limitée.

Mais si la préparation de l'espèce pure est difficile à froid, elle l'est beaucoup moins à chaud, car d'après les travaux de MM. TRAVERS et LEDUC et ceux de LAFUMA, la phase unique stable à chaud est l'aluminate cubique de THORVALDSON. Ainsi leur méthode de préparation avait résolu la difficulté

de préparation de l'hydrate pur, mais le rendement est extrêmement faible à cause de la faible solubilité de la CaO dans l'eau quand la température augmente; d'après les expériences de HASLAM (46), elle est seulement de 0 gr. 673/litre à 80°C ., cette solubilité baisse encore en présence des ions Ca^{++} , par conséquent on est obligé de prendre de grands volumes des solutions, et de ce fait le danger de carbonatation est à craindre.

CHAPITRE II

PRÉPARATIONS DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE PAR NOS MÉTHODES

Nous nous sommes posé la question de préparer facilement et rapidement de l'aluminate tricalcique pur avec un rendement satisfaisant. Pour l'avoir pur, on partira également de *solutions* de matières premières, et on opérera dans une zone de température et de pH telle que les différentes espèces cristallines métastables ne puissent se former. Or on sait, d'après les travaux de MM. TRAVERS et LEDUC et ceux de LAFUMA: que tous les aluminates de Ca, sous l'action de la chaleur et d'une élévation de pH, se transforment en aluminate cubique de THORVALDSON : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ donc, en travaillant à chaud on a plus de chance de produire une seule espèce qu'en opérant à froid, *toutefois on doit réaliser le pH nécessaire* (toujours supérieur à 11). Pour avoir un grand rendement, il faut que les matières premières soient riches en Al_2O_3 et en chaux.

Comme matière première apportant l'alumine, nous avons choisi l'aluminate de potasse, corps très soluble dans l'eau, nous l'avons préparé par la méthode de CAVAZZI (47), modifiée par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (48):

Mode opératoire. — Dans un erlenmeyer de trois litres fermé par une soupape de BUNSEN, contenant 1500 cc. d'une

solution de potasse à 50 gr./litre, on introduit peu à peu de l'Al pur, en copeaux ou en fil, en chauffant légèrement au bain-marie. La réaction étant exothermique, il faut absolument éviter d'ajouter en une seule fois une trop grande quantité d'aluminium. La réaction se poursuit d'après l'équation :



On ajoute un excès d'aluminium par rapport à la théorie pour être sûr de neutraliser toute la potasse. Quand les bulles d'H ne se dégagent plus, on introduit un excès de 5 % de la potasse, employée pour empêcher l'hydrolyse du sel, on essore aussitôt la liqueur bouillante dans un appareil spécial à l'abri de CO_2 . Quand la liqueur est froide, on dose l'alcali libre et l'alumine, on en déduit le pourcentage de chacun.

Pour faire cristalliser cet aluminat, on l'évapore sous vide, sa formule correspond à : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

La question devient plus délicate en ce qui concerne la matière première apportant la chaux.

La chaux pure a une faible solubilité dans l'eau, cette solubilité diminue énormément par élévation de température et en présence d'ions Ca^{++} , par conséquent son emploi ne nous convient pas.

L'eau sucrée en dissout bien plus que l'eau pure, et surtout quand on la prend anhydre, mais il y a d'autres inconvénients :

1° La dissolution est très lente ;

2° Les saccharates formés sont visqueux ;

3° D'après les expériences de WEISBERG (49), un liquide sucré plus riche en sucre dissout plus de chaux qu'un autre liquide plus pauvre en sucre ; mais la quantité de chaux dissoute pour 100 gr. de sucre en solution est plus forte dans le deuxième que dans le premier, de là résulte que si on dilue

un saccharate de chaux, déjà à la limite de solubilité, on fait précipiter du saccharate visqueux.

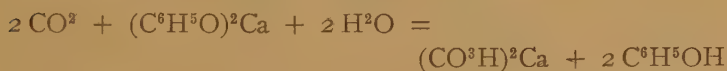
Par suite de ces inconvénients, nous avons laissé l'eau sucrée et nous avons pensé à employer le phénol comme dissolvant de la chaux.

Le phénol a la propriété de dissoudre facilement les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux comme un acide, en formant des phénates très solubles dans l'eau.

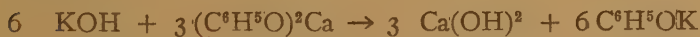
Préparation du phénate de chaux en solution. — La chaux réagit sur une solution de phénol suivant l'équation suivante :



on dissout 60 gr. de phénol dans l'eau et agite l'ensemble avec un excès de CaO par rapport à la théorie. Après une heure d'agitation constante on filtre à l'abri de CO^2 ; (l'acide phénique étant plus faible que l'acide carbonique, pourrait être déplacé par ce dernier d'après l'équation :



On s'assure que le phénol est complètement transformé en phénate par l'examen suivant : si on ajoute à quelques cm^3 d'une solution de phénate de CaO , sans phénol libre, une goutte d'une solution de potasse à 5 %, la CaO est déplacée d'après :



en donnant immédiatement un trouble laiteux.

Ainsi dans toutes nos préparations, nous nous sommes assuré de la non existence du phénol libre à côté du phénate de CaO . Une solution de phénate de CaO pur préparée comme nous venons de le décrire a un pH voisin de 11.

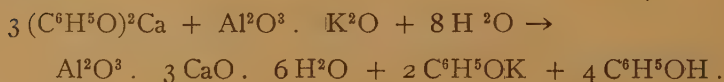
I

**Préparation de l'aluminate tricalcique
par action
de phénate de chaux sur l'aluminate de potasse**

Le phénate de chaux est porté à l'ébullition dans un ballon muni d'une ampoule à brome et surmonté d'un réfrigérant ascendant et tous les deux communiquant avec une garde à CO².

La solution d'aluminate de potassium est mise dans l'ampoule à Br on la fait couler goutte à goutte sur la solution bouillante du phénate de CaO, on voit apparaître immédiatement un précipité blanc cristallin qu'au microscope présente l'aspect de l'aluminate cubique de THORVALDSON.

L'aluminate tricalcique est produit d'après l'équation suivante :



L'analyse globale du produit obtenu de nos premiers essais était pourtant loin de correspondre à la formule de :



le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ étant inférieur à 3, nous avons pensé à l'existence de l'alumine libre dans le produit. Nous avons pu séparer l'alumine de l'aluminate par l'examen de solubilité dans l'acide chlorhydrique N/10; on sait d'après les travaux de MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (50), que tous les aluminates hydratés sont solubles dans HCl N/10 en

moins de 10' et qu'au contraire, l'alumine desséchée ne réagit que très lentement.

L'analyse du produit soluble dans HCl N/10 correspond bien à la formule d'aluminate tricalcique. Il restait à savoir d'où venait l'alumine libre; puisque dans notre équation de réaction elle ne figure pas, elle doit provenir de l'hydrolyse d'un aluminate. Comme notre équation de réaction montre, en plus de l'aluminate tricalcique on fait du phénate de potasse et du phénol libre. Nous avons pensé à étudier l'influence de chacun de ces corps sur les autres composés figurant dans la réaction.

Préparation et propriétés du phénate de potasse. — On part d'une solution aqueuse de phénol de titre connu, et ajoute la quantité exactement théorique de potasse, il se fait du phénate de potasse suivant l'équation de :



Une solution normale de ce phénate a un pH élevé de l'ordre de 12,4, *et malgré la faible acidité du phénol, la fraction hydrolysée est négligeable à cette concentration*, en la versant dans une solution de phénate de CaO pure, on ne produit aucun trouble laiteux, ce qui exclut l'idée de présence de potasse libre.

Dans les conditions de nos réactions, il n'a aucune action sur l'aluminate de potasse, ni sur l'aluminate tricalcique. Son addition au phénate de CaO élèverait le pH de ce dernier.

Propriétés du phénol libre. — Le phénol libre en solution abaisse le pH de l'eau. Une solution normale de phénol a un pH de 4,8. Son addition à l'aluminate de potassium provoque l'hydrolyse de ce dernier, mais son action sur l'aluminate tricalcique solide est presque nulle. *La solution de l'aluminate alcalin subit donc une hydrolyse par addition du*

phénol. C'est ce dernier qui est responsable de la précipitation de l'alumine libre.

Nous avons pensé à éliminer son action de deux façons :

1° En ajoutant du *phénate de potasse* à la solution du phénate de chaux, on peut élever le pH suffisamment, pour que le phénol libéré dans la réaction de préparation de l'aluminate ne joue aucun rôle, ainsi *l'addition de 2 molécules de phénate de potasse à une molécule de phénate de CaO est nécessaire*;

2° On peut transformer le phénol libéré en phénate de potasse, en ajoutant à la solution de AlO^2K , *la quantité de KOH exactement calculée*.

Ce deuxième procédé a le double avantage de permettre de partir de la solution de AlO^2K et de ne jamais craindre une hydrolyse quelconque provenant de l'action du phénol libre.

Dans les 2 cas, on obtient un produit tout à fait pur, aussi bien au point de vue de l'analyse microscopique qu'à l'analyse chimique; par la suite, nous avons toujours employé les 2 procédés, on transforme *ainsi tout AlO^2K en aluminate tricalcique avec un rendement théorique*.

L'examen à l'acide chlorhydrique N/10 des échantillons différents montre la solubilité totale en moins d'un quart d'heure.

Nous donnons les résultats de l'analyse de plusieurs échantillons du produit ainsi obtenu, séparés de son eau mère par filtration à chaud sur essoreuse et lavés plusieurs fois avec une petite quantité d'eau, puis séchés sous vide sulfurique pendant quelques jours :

TABLEAU I

Composition de l'aluminate de Ca obtenu par la méthode 1

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé entre les constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ :CaO:H ² O
1	26,94	44,1	28,8	1 : 2,97 : 6,05
2	26,75	44,2	28,7	1 : 2,98 : 6,05
3	26,83	44,5	28,4	1 : 3,01 : 5,94
4	26,93	44,35	28,46	1 : 2,99 : 5,96
5	26,94	44,62	28,41	1 : 3,02 : 5,90

La figure 1 de la planche n° 1 donne la microphotographie de l'aluminate de THORVALDSON préparé par notre méthode, comme on voit, il y a absence de toute impureté.

La préparation pratique de l'aluminate tricalcique hydraté cubique se trouve ainsi résolue, nous en avons préparé commodément plus d'un kgr. que nous avons employé dans nos recherches ultérieures.

Remarque (1). — En portant le phénate de CaO concentré à l'ébullition, il se produit un léger trouble de phénate de chaux basique: $C^6H^5 - O - Ca - OH$. Nous avons préparé ce corps et remarqué qu'il réagit sur l'aluminate de potassium, pour donner l'aluminate cubique, par conséquent sa formation n'est pas à craindre et ne gêne pas du tout la pureté du produit final.

Remarque (2). — Nous insistons encore sur la nécessité de maintenir le pH du milieu formant l'aluminate tricalcique cubique, toujours supérieur à 11,3.

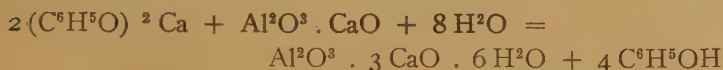
**Autres réactions de préparation
de l'aluminate tricalcique cubique.**

Outre la réaction *principale* de préparation de l'aluminate tricalcique cubique que nous venons de mentionner, nous avons pu préparer ce corps par trois autres méthodes, mais ces dernières ne jouissent pas des avantages de la préparation n° 1, en ce qui concerne le rendement ou la pureté du produit.

II

Réaction du phénate de CaO sur une solution d'aluminate monocalcique

Dans le phénate de CaO, le phénol joue le rôle d'un acide extrêmement faible, la CaO pourra donc être libérée du phénol soit par action d'un acide plus fort, soit dans la réaction de formation d'un composé calcique insoluble dans le milieu. Ce dernier cas se présente, quand on fait réagir une solution d'aluminate monocalcique sur une solution de phénate de CaO. Il y a formation de l'aluminate tricalcique d'après l'équation suivante:



avec production simultanée de phénol libre qui abaisse le pH du milieu et risque d'entraîner l'hydrolyse de l'aluminate monocalcique. Ici, on ne peut pas éliminer le phénol sous forme du composé $\text{C}^6\text{H}^5\text{OK}$, il faut plutôt contrebalancer son action, en ajoutant le phénate de potasse nécessaire.

Mode opératoire. — Nous partons d'une solution contenant deux molécules de $\text{C}^6\text{H}^5\text{OK}$ pour une molécule de $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$. On les porte à l'ébullition dans l'appareil précédemment décrit, et ajoute par intermédiaire d'une ampoule à Br, une solution d'aluminate monocalcique (obtenue en agitant l'aluminate anhydre avec de l'eau). On maintient le contenu du ballon à l'ébullition durant la réaction. Il se forme instantanément un précipité blanc cristallin. L'analyse microscopique indique l'aluminate tricalcique de THORVALDSON. On essore la liqueur bouillante, lave le produit obtenu avec de l'eau, sèche sous le vide sulfurique pendant plusieurs jours. L'examen à HCl N/10 du produit desséché, indique l'absence de l'alumine libre.

Le tableau n° II donne les résultats de l'analyse chimique des préparations effectuées par cette méthode.

TABLEAU II
*Composition de l'aluminate de Ca obtenu
par la méthode II*

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	26,5	44,05	28,46	1 : 3,08 : 5,94
2	26,6	44,15	28,37	1 : 3,04 : 5,93
3	26,9	44,4	28,54	1 : 2,96 : 6
4	26,55	44,52	28,2	1 : 3,05 : 5,88

La figure 2 de la planche n° I donne la microphotographie de l'aluminate de THORVALDSON préparé par notre méthode, on y remarque l'absence de toute impureté.

Dans cette méthode de préparation on a également l'avantage de partir des solutions des matières premières, mais on ne peut pas atteindre un grand rendement à cause de la faible solubilité de l'aluminate monocalcique dans l'eau; en effet, l'aluminate monocalcique anhydre agité avec de l'eau à la température ordinaire s'y dissout en donnant des solutions sursaturées contenant seulement 1 gr. 5 de l'aluminate anhydre par litre. On peut augmenter sa solubilité en effectuant sa dissolution à 50° C., nous avons pu en faire des solutions contenant 4 gr. d'aluminate par litre, mais ces solutions sont très métastables, et si on n'opère pas rapidement, on pourrait avoir des produits provenant de l'évolution de l'aluminate monocalcique.

III

Réaction du phénate de chaux sur l'alumine gélatineuse

Préparation du gel d'alumine. — Le gel d'alumine a été préparé par action de l'ammoniaque sur une solution diluée de $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$, on le lave plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à élimination complète de l'ion SO_4^{--} , on en fait ensuite une bouillie en l'agitant avec de l'eau.

Un tel gel réagit sur le phénate de CaO, même à froid

Réaction à froid (15° C.). — On agite la solution de phénate de chaux additionnée de phénate de potasse (2 molécules de ce dernier pour 1 molécule du 1^{er}) avec le gel d'alumine pendant plusieurs heures.

L'examen microscopique révèle l'assemblage des petits grains. L'analyse chimique du produit essoré, lavé avec de l'eau et desséché sous le vide sulfurique indique que le rap-

port moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est inférieur à 3.

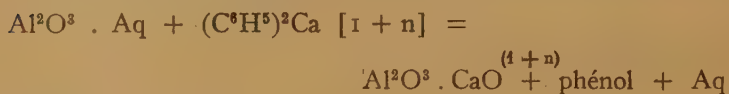
Nous avons fait d'autres essais avec durées d'agitation variables, mais en opérant toujours à 15° C., nous avons constaté que le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ n'est pas fixe. Pour

séparer l'alumine libre des autres composés solides, nous avons appliqué la méthode de dissolution dans HCl N/10: nous avons cuit notre produit dans un four électrique chauffé à 350° C., en travaillant dans un courant d'azote, pendant 4 h., en même temps nous avons desséché un échantillon de notre gel d'alumine à cette température. Nous avons remarqué que l'alumine ainsi desséchée est pratiquement insoluble dans HCl N/10.

Le produit desséché est mis dans HCl N/10 pendant 10', à la température ordinaire et en agitant de temps en temps, on filtre ensuite et fait l'analyse du filtrat.

L'analyse des échantillons différents montre que le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ est inférieur à 3. *On doit faire un mélange d'aluminates hydratés.* L'alumine se dissout d'abord dans le phénate de CaO pour former l'aluminate monocalcique qui à son tour pourrait fixer de la CaO pour donner d'autres aluminates comme nous le montrerons ultérieurement.

La réaction de l'alumine gélatineuse sur phénate de CaO à froid pourrait être schématisée de la façon suivante :



avec $n \leq 2$

Réaction à chaud (70°-85° C.). — On prend le mélange des phénates (2 molécules de $\text{C}^6\text{H}^5\text{OK}$ pour 1 de $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O})^2\text{Ca}$), on le porte à l'ébullition dans l'appareil précédemment décrit. Par l'intermédiaire d'une ampoule à Br on fait couler lentement la bouillie du gel d'alumine, en maintenant le contenu du ballon à l'ébullition durant l'expérience. L'analyse au microscope révèle la présence des cubes caractéristiques de l'aluminate de THORVALDSON. L'analyse chimique du produit essoré, lavé avec de l'eau, desséché pendant plusieurs jours sous vide

sulfurique, démontre que le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$

est voisin de 3 *sans jamais l'atteindre.*

Nous avons pensé à l'existence de l'alumine libre et l'avons

séparée du reste par la dissolution dans HCl N/10. Ainsi la partie soluble correspond exactement à l'aluminate tricalcique.

Nous avons pensé que la non réactivité d'une partie de l'alumine vient de son *vieillissement*, en effet au cours des lavages successifs qui durent assez longtemps, l'alumine vieillit. En préparant le gel à partir d'une solution très diluée de chlorure et en essorant rapidement et lavant le gel par agitation avec de l'eau, on pourrait gagner du temps et ne pas le laisser vieillir, il est beaucoup plus réactif, se dissout dans le phénate de CaO à l'ébullition, en formant de l'aluminate tricalcique cubique. Dans le tableau n° III, nous donnons l'analyse de 2 échantillons préparés par cette méthode.

TABLEAU III

Composition de l'aluminate de Ca obtenu par la méthode III

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	26,4	44,15	28,37	1 : 3,02 : 6
2	26,9	44,4	28,54	1 : 2,98 : 5,95

La figure 3 de la plaîche n° 1 donne la microphotographie de l'aluminate obtenu par la méthode III.

IV

**Réaction de l'aluminium
métallique sur le phénate de CaO.**

A froid, le phénate de CaO mélangé avec le phénate de potasse attaque l'aluminium en donnant un mélange d'alumine et d'aluminates.

A chaud, la réaction est beaucoup plus énergique.

Quand on met l'aluminium métallique pur en petits morceaux dans une solution chaude des phénates, il y a attaque instantanée, avec formation d'un précipité cristallin blanc, cette attaque s'arrête au bout de quelque temps; à cause d'une couche adhérente de précipité se déposant sur l'aluminium.

Au microscope on voit des cubes de THORVALDSON très propres. L'analyse chimique des produits essorés, lavés avec de l'eau séparés de l'Al et desséchés plusieurs jours sous le vide sulfurique, se trouvent dans le tableau suivant:

TABLEAU IV

*Composition de l'aluminate de calcium
obtenu par la méthode IV*

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	26,83	44,1	28,8	1 : 2,98 : 6,05
2	26,88	44,5	28,4	1 : 3,01 : 5,96

La figure 4 de la planche II donne la microphotographie

de l'aluminate de THORVLDSO^N préparé par cette dernière méthode.

En résumé, le phénate de CaO joue le rôle de la CaO libre dans les 3 dernières méthodes.

Nos méthodes de préparation jouissent des avantages suivants, inconnus jusqu'à présent :

1° *Nous avons obtenu de très grands rendements.*

2° *Nous n'avons jamais constaté la présence de CaO libre à côté de notre aluminate.*

3° *Nous n'avons pas à craindre le danger de carbonatation, comme c'est le cas à partir de l'eau de CaO comme matière première.*

4° *Nos préparations sont relativement rapides.*

Remarques sur l'analyse des aluminates

On dissout un poids connu de l'échantillon desséché dans HCl N/10, on précipite l'alumine dans la solution diluée par l'ammoniaque en présence du bleu de dibromothymol comme indicateur, et en ajoutant un grand excès de ClAm. Le virage du vert au bleu indique le pH voisin de 7 nécessaire pour précipiter entièrement l'alumine. On le laisse sur un bain de sable pendant 2 heures, filtre, et le précipité est redissout dans HCl et précipité de nouveau par la même méthode. Dans les filtrats, on dose la CaO en la précipitant à l'état d'oxalate, et dosant au permanganate titré.

Le précipité d'alumine est calciné dans un four électrique à 1.100° pendant 2 heures. L'eau est calculée par différence.

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE CUBIQUE HYDRATÉ OU ANHYDRE ET DE LEURS SOLUTIONS

Nous divisons l'étude des propriétés de l'aluminate tricalcique en deux parties: 1° celles concernant l'aluminate solide, 2° celles de sa solution aqueuse.

I

Etude des propriétés de l'aluminate tricalcique cubique hydraté et anhydre.

a) **La molécule de l'hexahydrate cubique ne renferme ni CaO libre ni faiblement liée.**

Toutes les trois molécules de CaO sont combinées à l'alumine comme le montre la non réactivité de cette CaO sur différents réactifs.

Il existe différentes méthodes de dosage de la CaO libre, nous avons préféré celle au ClAm en solution dans l'alcool absolu bouillant, employée également par MM. TRAVERS et I. EDUC (51), pour étude de la constitution des différents aluminates hydratés.

Cette méthode de dosage est lente, mais donne des résultats bien plus précis que les autres méthodes.

L'alcool absolu ne dissout pas sensiblement la chaux ni les aluminates calciques; mais il dissout le ClAm en raison de 0 gr. 6 % à la température ordinaire, et la chaux peut déplacer l'ammoniac quand on la maintient au contact de la solution bouillante.

L'ammoniac a une certaine solubilité dans l'alcool absolu, par distillation d'une fraction de l'alcool, le déplacement de l'ammoniac par la CaO sera ainsi total.

D'après l'équation de réaction de:



on voit qu'il y a libération d'eau. On pourrait craindre l'hydrolyse progressive de l'aluminate. Remarquons tout de suite que la fraction hydrolysée est très faible à cause du coefficient de partage de l'eau entre: AmCl, alcool et aluminate. Notre appareil est composé d'un ballon de 350 cc. surmonté d'un réfrigérant ascendant par un tube coudé deux fois à angle droit et communiquant avec un tube à dégagement, plongeant dans une liqueur titrée d'acide sulfurique.

L'emploi du tube à dégagement évite la surveillance constante de l'appareil à cause de l'absorption qui se produit après dégagement de chaque bulle gazeuse.

Le chauffage est assuré par un bain-marie recouvert d'une couche d'huile de vaseline, afin d'éviter l'évaporation sensible de l'eau.

Nous avons desséché toujours la substance à essayer dans le vide phosphorique. On dessèche aussi très soigneusement le ClAm et le ballon et prend des précautions pour ne pas absorber d'humidité.

On met 250 cc. d'alcool absolu dans le ballon et ajoute le

mélange d'environ 0 gr. 5 d'aluminate et 2 gr. de AmCl , et porte l'ensemble à l'ébullition, le réfrigérant étant en marche les bulles gazeuses se dégagent et s'il y a du dégagement d'ammoniac il sera absorbé par l'acide sulfurique, la détermination de l'excès d'acide se fait après un temps voulu par la potasse titrée, en présence de méthyle rouge comme indicateur.

Dans le cas de notre aluminate tricalcique, on ne constate aucun déplacement d'ammoniac, même après 7 heures de chauffage.

Nous en concluons: « Qu'il n'existe ni de CaO libre, ni de CaO faiblement lié dans notre aluminate ».

b) **Déshydratation.** — 1° à froid: Notre aluminate cubique desséché dans des exsiccateurs contenant SO^4H^2 , CaCl^2 ou P^2O^5 , de même que sous les vides correspondants, garde toujours six molécules d'eau.

2° A chaud, nous déshydratons notre aluminate sous l'action de la chaleur dans un courant de gaz inerte, en faisant de temps en temps des pesées jusqu'à obtention de poids constant. De zéro jusqu'à 275°C. , il n'y a pas de perte d'eau, entre 275° - 450°C. , il y a un départ de 67 % d'eau, en chauffant plusieurs heures à cette température on ne trouve pas une nouvelle déshydratation.

L'hydrate à $2 \text{H}^2\text{O}$ est donc stable à cette température. Ce qui n'est pas d'accord avec les résultats de THORVALDSON (52), qui trouvait qu'à 310°C. on fait l'hydrate à 1 mol. $5 \text{H}^2\text{O}$.

En chauffant la substance à 700°C. , on constate un départ d'eau très lent, après 8 heures de chauffage nous sommes arrivés à chasser 96 % de l'eau. Ce n'est que vers 990°C. , que la déshydratation est complète, exactement comme pour l'alumine de BAYER, $\text{Al}(\text{OH})^3$.

Nous en concluons que pour déshydrater rapidement l'aluminate cubique il faut chauffer au-dessus de 1000°C.

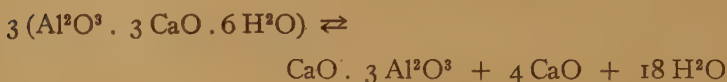
Cette lenteur de déshydratation montre que les molécules d'eau font partie de la molécule d'aluminate et qu'il ne s'agit nullement de l'eau d'hydratation.

Remarquons que d'après THORVALDSON la déshydratation n'est complète qu'à 1.100° C.

c) Stabilité de l'aluminate cubique à haute température.

— BATES (53) avait remarqué que l'aluminate tricalcique anhydre se décompose entre 700°-1.100° C., en aluminate pentacalcique.

THORVALDSON (54) et ses collaborateurs indiquent qu'en déshydratant l'aluminate cubique entre 700°-1.100° C., il y aurait une décomposition suivant l'équation suivante :



On fait l'aluminate pentacalcique avec mise en liberté de CaO. Entre 1100° et 1350° C, cette CaO réagit sur l'aluminate pentacalcique pour redonner l'aluminate tricalcique. Ils ont dosé la CaO libre par la méthode de WHITE et EMELY (55), modifiée par LERCH et BOGUE (56).

Nous avons repris ces expériences, et comme c'est à 950° C. que ces auteurs trouvent 99 % de l'aluminate tricalcique cubique transformé, nous avons déshydraté notre substance à 940° C., pendant 3 heures, nous avons effectué ensuite le dosage de la CaO libre par la méthode au ClAm précédemment indiquée. Nous n'avons trouvé aucune trace de CaO libre, même après une durée d'expérience de 7 heures.

D'autres essais de déshydratation faits à 900° C. et à 1.200° C., nous ont montré l'absence de la CaO libre.

Nous concluons ainsi : « Qu'il n'existe pas une zone de stabilité pour notre aluminate sous l'action de la chaleur jusqu'à son point du fusion ».

L'aluminate tricalcique cubique préparé par voie sèche et par voie humide diffèrent en ce qu'ils n'ont pas le même comportement vis-à-vis de la chaleur.

d) **Hydratation de l'aluminate tricalcique anhydre.** —

Nous sommes parti de l'aluminate tricalcique anhydre provenant de calcination à 1.100° C., de notre aluminate cubique. 3 gr. de cet aluminate sont réduits en poudre très fine jusqu'à ce qu'ils passent entièrement au tamis 240, ensuite on les met dans un mortier en porcelaine et malaxe avec 500 cc. d'eau à 40° C., la bouillie étendue est mise dans un flacon recouvert de papier d'amiante (afin de faire un isolement calorifique) et agité constamment. Après des temps variables d'agitation, on essore une partie de la liqueur et le produit essoré après une dessiccation de plusieurs jours sous le vide sulfuri- que est analysé. Le tableau suivant donne les résultats de l'analyse de plusieurs échantillons.

TABLEAU V

*Hydratation de l'aluminate cubique anhydre
par l'eau à 40° C.*

Durée d'agitation en heures	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al_2O_3	CaO	H_2O	$Al_2O_3 : CaO : H_2O$
1	26,88	44,4	23,8	1 : 3,01 : 5,01
3	26,9	44,48	26,2	1 : 3,0 : 5,51
7	26,8	44,2	28,0	1 : 2,99 : 5,9

Comme on le voit, les hydrates obtenus sont toujours inférieurs à $6\text{H}_2\text{O}$, mais on s'en rapproche avec le temps. Cela tient à ce qu'il y a encore des parties anhydres, la réaction d'un liquide sur un solide est très lente, la couche extérieure du grain en s'hydratant empêche tout accès de l'eau à l'intérieur et la diffusion de l'eau ne s'effectue que très lentement. Remarquons que d'après les expériences d'ANDEREGG et HUBBEL (57), il faut plusieurs jours pour que le cœur du grain s'hydrate.

La théorie cristalloïdale de LE CHATELLIER (58) ou celle colloïdale de KÜHL (59) expliquent bien cette lenteur d'hydratation.

En tous cas l'hydrate obtenu est grenu au microscope.

2) **Etude de la prise de l'aluminate tricalcique anhydre.** —

Différents auteurs ont cherché d'étudier la prise de l'aluminate tricalcique; BATES (60) et L. S. WELLS (61) ont particulièrement travaillé sur la question, en partant de l'aluminate tricalcique préparé par voie sèche, mais leur étude est restée incomplète; car ils se sont contentés uniquement de l'étude apparente de la prise.

Disposant d'une grande quantité d'aluminate tricalcique, nous avons cru intéressant de faire une étude plus approfondie de la question.

Quand on fait réagir à la température ordinaire, de l'eau sur l'aluminate tricalcique cubique calciné à 1.200°C ., dans la même proportion que pour le gâchage du ciment Portland, *on constate une réaction extrêmement violente, exothermique, évaporant l'eau. La masse se prend d'un seul coup, formant une croûte indéformable à l'extérieur, c'est le phénomène de la prise.* A l'intérieur de cette enveloppe existe encore de l'aluminate anhydre qui pourra faire prise à son tour. Mais si la réaction de prise est violente, elle n'est pas suivie de durcissement. La pâte ayant fait prise se fritte

facilement, et se ramollit même par addition de 30-40 % d'eau, donc il n'y a pas de durcissement considérable.

L'analyse chimique d'une pâte ayant fait prise, indique la composition de l'aluminate tricalcique.

Son examen microscopique révèle uniquement des petits grains.

L'analyse chimique d'une pâte ayant fait prise et ramollie ensuite par un excès de 80 % d'eau, indique aussi la composition de l'aluminate tricalcique.

Pour voir s'il y a libération de CaO durant la prise, nous avons effectué le dosage de la CaO libre par la méthode au Cl Am en solution dans l'alcool absolu bouillant et nous avons trouvé des résultats négatifs.

En résumé, nous pouvons dire que: « la prise de l'aluminate tricalcique cubique anhydre, tout en étant très violente, n'est accompagnée d'aucune réaction chimique ».

II. — Propriétés diverses de la solution des aluminates tricalcique hydraté cubique et anhydre dans l'eau

LANSING S. WELLS (62) ayant fait une étude approfondie et comparée de la dissolution dans l'eau de divers aluminates anhydres (préparés par la voie sèche), tels que: Al^2O^3 , $\text{CaO}, \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO}$, $3 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 5 \text{CaO}$ et $5 \text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO}$, ainsi que sur quelque ciment à haute teneur en alumine, a conclu que l'aluminate tricalcique est le seul qui en se dissolvant dans l'eau ne subit pas de transformation. L'analyse chimique d'une telle solution correspond exactement à la composition de l'aluminate tricalcique. L'auteur attribue cette propriété exclusive de l'aluminate tricalcique, par suite de sa grande vitesse de réaction sur l'eau.

Les travaux de THORVALDSON (63) et ses collaborateurs, ainsi que ceux de MM. TRAVERS (64) et LEDUC ont démontré de même que l'aluminate tricalcique hydraté cubique se dissout dans l'eau, tout comme l'aluminate anhydre de L.-S. WELLS, c'est-à-dire dans la solution on trouve un rapport

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} = 3.$$

Ce fait distingue cet aluminate hy-

draté des autres aluminates hydratés, tel que l'aluminate en aiguilles et ceux en bâtonnets, en sphérolithes et en hexagones préparés par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (65), pour lesquels ils trouvent un mécanisme de dissolution compli-

qué; en effet, le rapport moléculaire $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ dans la so-

lution (de ces aluminates est toujours inférieur à celui du composé solide. De ce qui précède, nous concluons que l'aluminate tricalcique hydraté cubique ou anhydre, se dissout dans l'eau en conservant sa formule. Ce fait est

d'une importance capitale, car il nous permet d'étudier les propriétés de telle solution.

a) **Stabilité de ces solutions.** — On pourrait, à priori, craindre qu'une solution d'aluminate tricalcique puisse subir une transformation avec le temps ou par dilution comme c'est le cas pour une solution d'aluminate mono-calcique. Il n'en est rien en réalité, une solution même diluée d'aluminate tricalcique se conserve très bien. THORVALDSON (66) avait déjà signalé la stabilité d'une solution saturée, mais il n'avait pas indiqué *l'influence du temps, ni celle de la dilution*.

Nous avons fait des solutions contenant : 0 gr. 45, 0 gr. 32 et 0 gr. 25 d'aluminate anhydre par litre *et après plusieurs mois de repos, nous n'avons trouvé aucune altération*.

Nous concluons que, contrairement aux solutions des autres aluminates, la solution d'aluminate tricalcique hydraté cubique ou anhydre a une stabilité remarquable.

b) **Solubilité d'aluminate tricalcique cubique à 17° C.**
— THORVALDSON (67) a mesuré la solubilité de son aluminate cubique à 21° et à 40° C., mais il opérait sur des faibles quantités d'aluminate et les dosages de CaO et de Al_2O_3 étaient effectuées alcalimétriquement, or on sait combien cette méthode de dosage manque de précision, son inexactitude a été d'ailleurs signalée par différents auteurs et particulièrement par KÜHL (68). Ayant à notre disposition une grande quantité d'aluminate tricalcique, nous avons effectué les mesures de solubilité avec une précision beaucoup plus grande, en faisant des dosages gravimétriques sur un litre de la solution. Aussi nous avons agité 10 grammes d'aluminate de THORVALDSON avec 1.200 cc. d'eau à 17° C. pendant 1 h., laissé reposer ensuite pendant 2 semaines. Le tableau n° VI indique les résultats d'analyse effectué sur 1.000 c. du filtrat.

TABLEAU VI

*Solubilité de l'aluminate tricalcique hydraté cubique .
dans 1.000 cc. d'eau à 17° C.*

Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
Al^2O^3	CaO	$Al^2O^3 + CaO$	$Al^2O^3 : CaO$
0,1192	0,1966	0,3158	1 : 2,99

c) **Epuisement par l'eau bouillante de l'aluminate tricalcique hydraté cubique.** — Nous avons suivi la méthode indiquée par MM. TRAVERS (69) et CLAUSE dans le cas de l'analyse immédiate des ciments; 1 gr. d'aluminate cubique en poudre très fine est projetée dans un ballon contenant 1 litre d'eau bouillante, après 10' d'ébullition (en maintenant toujours le volume C'), on essore rapidement et fait l'analyse gravimétrique. Les résultats de cette analyse se trouvent dans le tableau n° VII.

Remarquons que THORVALDSON (70) a trouvé comme solubilité à 21° et 40° C. respectivement 0 gr. 246 et 0 gr. 268 par litre.

TABLEAU VII

*Epuisement par 1000 cc. d'eau bouillante
de l'aluminate cubique.*

Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
Al^2O^3	CaO	$Al^2O^3 + CaO$	$Al^2O^3 : CaO$
0,1702	0,2830	0,4532	1 : 3,01

d) **Solubilité d'aluminate tricalcique cubique anhydre à 21° C.** — 20 grammes d'aluminate tricalcique hydraté cubique ont été calciné à 1.200° C., et malaxé avec de l'eau dans un mortier de porcelaine, jusqu'à obtention d'une bouillie homogène, on l'introduit dans un flacon et ajoute 1 litre d'eau. L'ensemble agité pendant une heure, on laisse reposer ensuite pendant deux semaines. On essore la liqueur et sur 1.000 cc. du filtrat, on fait les dosages gravimétriques de CaO et d'alumine. Le tableau n° VIII donne les résultats de notre analyse.

TABLEAU VIII

*Solubilité de l'aluminate tricalcique anhydre
dans 1.000 cc. d'eau à 21° C.*

Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
Al ² O ³	CaO	Al ² O ³ + CaO	Al ² O ³ : CaO
0,2504	0,4104	0,6608	1 : 2,99

e) **Epuisement par l'eau bouillante de l'aluminate tricalcique anhydre.** — Nous avons effectué l'essai comme dans le cas de l'épuisement de l'aluminate hydraté. Notre aluminate cubique a été calciné à 1.200° C. Les résultats de cet essai se trouvent dans le tableau IX.

TABLEAU IX

*Epuisement par 1.000 cc. d'eau bouillante
de l'aluminate tricalcique anhydre*

Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
Al ² O ³	CaO	Al ² O ³ + CaO	Al ² O ³ : CaO
0,2018	0,3308	0,5326	1 : 3,0

f) **Formation des solutions sursaturées de l'aluminate tricalcique.** — Comme on voit l'aluminate anhydre a une solubilité beaucoup plus grande que l'aluminate hydraté, cela tient au maintien en susrasturation de l'hydrate. En effet, l'aluminate anhydre jouant le rôle du système instable, l'aluminate hydraté est le système stable, et on sait, d'après les lois de la thermodynamique que la solubilité du système stable est toujours inférieure à celle du système instable.

Etude sur l'évaporation d'une solution d'aluminate tricalcique hydraté cubique ou anhydre.

Nous avons vu que les aluminates tricalciques hydratés cubique ou anhydre, se dissolvent correctement dans l'eau avec leur formule et nous avons d'ailleurs vérifié que ces solutions sont stables.

Nous avons cru intéressant d'étudier l'évaporation de ces solutions à haute et basse température.

a) **L'évaporation à haute température: $t > 25^{\circ} \text{C.}$** — LEDUC (71) ayant fait le premier l'évaporation de ces solutions, indique qu'en évaporant rapidement sous une pression réduite la solution d'aluminate cubique, on obtient même à température élevée ($50-70^{\circ} \text{C.}$), des sphérolithes et des hexagones, c'est-à-dire des aluminates stables seulement à basse température.

Ayant fait une solution sursaturée de: $\text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{CaO}$ à 40°C. nous avons remarqué qu'au-dessus de 25°C. , elle dépose des petits paquets de cubes propres, caractéristiques de l'aluminate de THORVALDSON.

Prenons maintenant une solution diluée d'aluminate tricalcique, concentrons cette solution sous l'action de la chaleur dans un erlenmeyer muni d'une soupape de BUNSEN. Après atteinte de la sursaturation, la solution dépose des cristaux. L'analyse microscopique révèle uniquement des cubes propres, caractéristique de l'aluminate de THORVALDSON. Ces cubes séparés de leur eau-mère sont lavés avec un peu d'eau, desséchés pendant plusieurs jours sous le vide sulfurique et analysés ensuite.

Le tableau X donne les résultats de cette analyse.

TABLEAU X

*Analyse de l'aluminate de Ca obtenu par évaporation
à haute température ($t > 25^{\circ}$) d'une solution
de $Al^2O^3 \cdot 3 CaO$*

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al^2O^3	CaO	H ² O	$Al^2O^3 : CaO : H^2O$
1	26,8	44,7	28,5	1 : 3,1 : 6
2	26,68	44,4	28,6	1 : 3,01 : 6,04

En effectuant l'évaporation sous pression réduite et à une température supérieure à $25^{\circ} C.$, nous avons trouvé également le dépôt de cristaux cubiques. Comme on voit ces résultats ne sont pas d'accord avec ceux de LEDUC.

b) **Evaporation à froid: $t < 25^{\circ} C.$** — Faisons une solution sursaturée d'aluminate cubique à $22^{\circ} C.$, trempions cette solution dans un mélange réfrigérant au-dessus de zéro degré. On dépose ainsi des cristaux, au microscope, on a 2 phases; cristaux en sphérolithes ou en aiguilles et ceux en hexagones.

Séparons ces cristaux de leur eau-mère, et concentrons le filtrat ainsi obtenu sous pression réduite à la température ordinaire (soit $18^{\circ} C.$). Après atteinte de la sursaturation, on dépose un précipité cristallin. Au microscope, on voit les 2 mêmes phases que précédemment. L'analyse chimique des cristaux essorés et desséchés, entre les feuilles de papier-filtre figure dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Analyse des cristaux en hexagones et en aiguilles, ou en sphérolithes obtenus par évaporation à basse température ($t = 18^{\circ}$) d'une solution d'aluminate tricalcique.

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	27	44,5	34,6	1 : 2,99 : 8,12
2	26,6	44,41	34,7	1 : 3,02 : 8,3

La figure (5) de la planche II donne la microphotographie de l'aluminate tricalcique obtenu par cette méthode.

Comme on voit, ces cristaux sont des formes stables à basses températures de l'aluminate tricalcique. Ce qui est tout à fait d'accord avec les expériences de THORVALDSON (72); il obtenait les mêmes formes en hydratant son aluminate tricalcique anhydre par l'eau glacée, sans cependant en donner l'analyse. LEDUC (73), considérait ces formes, comme des composés d'aluminates basique. Mais, outre l'analyse chimique qui contredit son avis, l'essai de dosage de la CaO libre au CIAM (en solution dans l'alcool absolu bouillant), si caractéristique pour les aluminates basiques, a donné des résultats négatifs.

Par conséquent, il n'y a aucune parenté entre ces formes d'aluminate tricalcique et les aluminates appelés basiques par MM. TRAVERS et LEDUC, de même qu'on ne peut pas dire que c'est la Ca(OH)² libre qui imposerait son système cristallin.

pH des solutions de l'aluminate tricalcique.

THORVALDSON (74), a indiqué le pH 11 pour une solution saturée à 21° C. Etant donné que nos chiffres de solubilité ne correspondent pas à ceux de THORVALDSON, et comme le pH de ces solutions est fonction de la teneur en sel dissous; nous avons mesuré le pH pour différentes solutions.

Une solution saturée d'aluminate tricalcique cubique à 17° C., a un pH de 11,1. En faisant une solution saturée de l'aluminate tricalcique anhydre à 21 °C., nous avons atteint le pH de 11,4.

En faisant des solutions sursaturées à 40° C., on arrive à un pH de l'ordre de 11,6.

En résumé, l'aluminate tricalcique se dissout dans l'eau aux températures différentes *sans subir de décomposition*, sa solution a une stabilité remarquable avec le temps et la dilution. L'aluminate cubique reste facilement en sursaturation, en même temps que le pH de ces solutions augmente.

L'évaporation des solutions d'aluminate tricalcique peut donner différentes formes cristallines, suivant la température: $t \geq 25^\circ \text{C.}$, on dépose des cubes, à $t < 25^\circ \text{C.}$, on dépose des sphérolithes, des aiguilles et des hexagones qui ne sont que des hydrates supérieurs de l'aluminate tricalcique.

DEUXIÈME PARTIE

Recherches sur les Composés ternaires
d'Aluminate tricalcique cubique

Recherches sur les sels ternaires d'alumine, de chaux et de sels de chaux.

Depuis longtemps, on a remarqué que les sels de chaux ajoutés à un ciment jouent le rôle d'accélérateur ou de retardateur de prise.

CANDLOT (75), le premier avait remarqué: qu'on corrige un ciment à prise lente, en y ajoutant CaCl^2 .

D'après MICHAËLIS (76), pour empêcher la prise instantanée du ciment de CLINKER, on doit ajouter environ 3 % de gypse.

THORVALDSON (77), explique la destruction du ciment Portland par l'eau de mer, par action de SO^4Na^2 sur l'aluminate tricalcique.

FORSÉN (78), d'après une étude scientifique et comparative de l'action des divers sels de CaO sur un seul échantillon du ciment Portland, déduit qu'il s'agit de réactions chimiques entre ces sels et l'aluminate tricalcique.

Il a d'ailleurs montré que non seulement le gypse, mais tous les sels de CaO solubles dans l'eau agissent *en faible quantité* sur les ciments pour ralentir sa prise instantanée, en même temps que le ciment garde son durcissement.

D'après cet auteur, on peut dire que la prise est accélérée par suite de formation de combinaisons complexes qui précipitent en sphérolithes enchevêtrées.

Remarquons enfin, que d'après un grand nombre d'auteurs, la prise des ciments métallurgiques est due à la formation du sulfoaluminate.

Comme on le voit, l'étude de ces sels ternaires présente une importance capitale au point de vue de l'application aux ciments. Différents auteurs, ont cherché la préparation et les propriétés de ces sels, mais les contradictions abondent, c'est pourquoi nous avons trouvé utile de reprendre l'étude de ces sels, et en particulier du sulfoaluminate et du chloroaluminate de calcium.

CHAPITRE I

SULFOALUMINATE DE CALCIUM HYDRATÉ

Introduction.

Etant donné le rôle attribué au sulfoaluminate de calcium dans la désagrégation des ciments par les eaux sulfatées, il serait important de connaître les conditions de formation, la composition chimique exacte et les propriétés de ce corps.

Malgré la facilité de sa préparation et sa forme cristalline parfaite, il existe encore de nombreuses contradictions sur sa formule, comme le montre la littérature suivante :

CANDLOT (79), le premier à préparé ce sel en agitant une solution d'aluminate de Ca, de SO^4Ca et de l'eau de CaO. Ce sel a, d'après lui, la formule suivante :



Il est insoluble dans l'eau de CaO de concentration supérieure à 0 gr. 2 par litre. En chauffant vers 300° C., il devient complètement anhydre.

MICHAËLIS (80), obtint le sulfoaluminate, par action de l'eau de CaO sur une solution de sulfate d'alumine. Ce sel est appelé par l'auteur « Bacille de ciment » car la décomposition des ciments aux eaux sulfatées tient à la formation de ce composé ; il indique la formation de grandes aiguilles prisma-

tiques appartenant au système tétragonal. Séché sur l'acide sulfurique, ce sel aurait la formule de CANDLOT :



Le sel anhydre se dissout totalement dans 2.214 fois son poids d'eau à 18° C.

L'auteur a préparé aussi une autre combinaison qui, après séchage sur H^2SO^4 correspond à la formule :



SCHOTT (81), a obtenu le sel :



par action d'une solution de sulfate de calcium sur les aluminates de calcium.

KLINKERBERG (82), indique les composés suivants :



DÉVAL (83), a obtenu le sel de MICHAËLIS (sans tenir compte du nombre de molécules d'eau), en mettant en contact l'aluminate tricalcique finement broyé et hydraté à 100° C., avec une solution de gypse dans l'eau de CaO. Après six mois de traitement, il analyse le produit et trouve la composition :



avec un peu de CaO en excès provenant probablement de la carbonatation.

Il a préparé le même corps en mélangeant une solution aqueuse de sulfate d'alumine, avec une solution de CaO dans l'eau sucrée et en laissant la réaction se poursuivre pendant 6 mois.

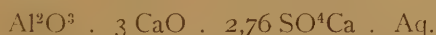
REBUFFAT (84), critique les résultats de DEVAL, discute la formule de sulfoaluminate obtenue par SCHOTT et indique le composé :



en mélangeant une solution d'aluminate de chaux avec une solution de gypse, ou bien quand on agite l'aluminate tricalcique ou dicalcique anhydre avec une solution de sulfate de chaux. Plus tard, il obtient le sel de CANDLOT en agitant l'aluminate de CaO, eau de CaO et une solution de gypse. Le corps desséché sur la CaO vive aurait la composition suivante :



ART (85), en étudiant les applications de l'aluminate monobarytique, a observé qu'en traitant cet aluminate par une solution de sulfate de CaO, le filtrat laisse déposer de fines aiguilles d'un sulfoaluminate cristallisé. Ce corps est très facilement soluble dans l'acide chlorydrique dilué, malgré la composition :



il lui attribue la formule :



POIRSON (86), KÜHL et ALBERT (87) et Mc INTIRE et SHAW (88) trouvent aussi la formule de MICHAËLIS.

KLEIN et PHILLIPS (89), ont trouvé que :



se combinent au gypse avec formation de



LAFUMA (90), a préparé le sulfoaluminate en longs prismes birefringents, en faisant réagir une solution de sulfate de CaO, sur l'aluminate de CaO anhydre. Pour préparer ce corps pur, il traite une solution de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$ par du lait de chaux, et il enlève après agitation, l'excès de CaO par décantation jusqu'à la teneur de 0 gr. 5 de CaO par litre. Le produit formé en fines aiguilles aurait la composition :



SHELTON (91), a étudié l'action de SO^4K^2 et SO^4Mg sur tous les aluminates de CaO hydratés ou anhydres. Il a remarqué la formation du sulfoaluminate avec des concentrations quelconques de SO^4K^2 et seulement avec des solutions diluées de SO^4Mg (dilution $< 0,1$ molécule par litre).

L'auteur n'indique aucune formule.

MARTIN (92), a préparé le sulfoaluminate de CaO par action de l'eau saturée de gypse sur les ciments alumineux. Les cristaux obtenus desséchés sur le chlorure de calcium, correspondent à la formule :



et desséchés à 120° C., ont la composition suivante :



Ces cristaux mis dans l'eau saturée de SO^4Ca n'absorbent pas de ce dernier et ne changent pas de composition, même après un mois. L'auteur signale l'obtention d'autres sulfoaluminates moins riches en SO^4Ca , de compositions variables.

LERCH, ASHTON et BOGUE (93), ont étudié l'action de gypse sur une solution d'aluminate de chaux (avec ou sans chaux). Ils ont décrit l'existence de deux sulfoaluminates :



Ces auteurs prétendent que le sulfoaluminate de CANDLOT était un mélange des deux sulfoaluminates. Ils ont modifié la méthode de CANDLOT et ont isolé après mélange d'aluminate de CaO et une proportion double et triple de CaO et de SO^4Ca , le composé : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 3 \text{SO}^4\text{Ca} \cdot 31 \text{H}^2\text{O}$. Ce corps desséché à 105°C ., donne l'hydrate à $5 \text{H}^2\text{O}$.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (94), ont préparé le sulfoaluminate par différentes méthodes :

1° en mélangeant une solution d'aluminate (alcalin ou calcique), une solution de sulfate (alcalin ou calcique) et de l'eau de CaO dans les proportions moléculaires de :



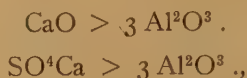
Dans les deux cas, le sulfoaluminate précipite en longues aiguilles isolées ou groupées en houppes de formule :



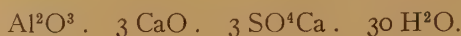
2° par action de l'eau de CaO sur le sulfate d'alumine. Ils ont obtenu le même composé.

LE CHATELIER et FORET (95), en mélangeant des solutions

limpides d'aluminate monocalcique, de sulfate de CaO et de CaO dans les proportions moléculaires suivantes :



ont obtenu le composé ayant la formule :



KOYONAGI (96), en mélangeant une solution de CLINKER avec une solution saturée de gypse dans des proportions moléculaires différentes, trouve les formules indiquées par LERCH, ASHTON et BOGUE avec les formes cristallines en aiguilles prismatiques et en tablettes hexagonales.

FORSEN et MYLIUS (97), ont préparé à partir de l'eau de CaO et du sulfate d'alumine dans les proportions de :



un sulfoaluminate de formule :



Ils ont préparé un autre sulfoaluminate en partant des solutions d'aluminate monocalcique de l'eau de CaO et une solution de gypse dans les rapports suivants :



Le composé obtenu aurait la formule suivante :



Remarquons que ce composé existe dans la nature sous le nom de minéral ETTRENGIT. D'après DANA (98) et LARSEN (99), sa formule est :



Mais LEHMAN lui a donné la formule :



MOSES a donné la formule :



Comme on le voit, les sulfoaluminates ont été très étudiés, mais les contradictions abondent et tiennent en partie aux conditions différentes et la plupart du temps insuffisamment précises de leur préparation.

Les travaux les plus récents montrent qu'on peut préparer les sulfoaluminates par deux méthodes :

1° par mélange de trois solutions : aluminat de CaO, CaO et SO^4Ca ;

2° par action de l'eau de CaO en excès sur $(\text{SO}^4)^3 \text{Al}^2$.

Dans les deux cas, le sel obtenu dérive *apparemment* de l'aluminat tricalcique. Il serait, par conséquent, intéressant de le produire à partir de l'aluminat tricalcique cubique.

MM. TRAVERS et LEDUC (100), ont fait réagir une solution de gypse sur l'aluminat cubique solide à température $< 21^\circ \text{ C}$., et trouvent qu'après plusieurs jours d'agitation, les cubes disparaissent, la phase solide est alors constituée de grandes aiguilles prismatiques de sulfoaluminat.

Nous n'avons pas voulu employer cette méthode pour deux raisons :

1° par suite de la faible vitesse de dissolution de l'aluminate cubique ;

2° les produits précipités enveloppent les parties qui n'ont pas réagi et ici en particulier, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle très important et une agitation même forte et prolongée ne peut rendre la transformation totale. Nous avons alors pensé à partir des solutions des matières premières. Comme nous l'avons montré dans la première partie de notre travail, l'aluminate cubique se dissout dans l'eau en conservant sa formule, ses solutions sont d'ailleurs très stables, mais la solubilité est faible à la température ordinaire et comme la formation du sulfoaluminate se fait à basse température ($t < 21^{\circ} \text{C.}$), on ne peut pas effectuer la dissolution de l'aluminate cubique à plus haute température ; de là résulte la faiblesse de rendement.

Nous avons remédié à cet inconvénient, en partant des solutions de l'hydrate d'aluminate tricalcique cubique calciné à 1.200°C. On sait que ces solutions ont toutes les propriétés de la solution de l'aluminate cubique, mais ont *une concentration en aluminate trois fois plus grande, à cause du maintien en sursaturation de l'aluminate tricalcique hydraté.*

En diluant ces solutions de $1/3$ de leur volume d'eau on n'a pas à craindre la précipitation de l'aluminate, par suite de l'addition de l'ion Ca^{++} .

Préparation du sulfoaluminate.

Nous sommes partis d'une solution d'aluminate tricalcique à 0 gr. 5 au litre et d'une solution de gypse à 1 gr. au litre.

1° On fait réagir la solution d'aluminate sur la solution de SO^4Ca dans les proportions moléculaires suivantes :



La précipitation n'étant pas instantanée, on agite le mélange, après 1/4 d'heure il apparaît un précipité soyeux qui examiné au microscope présente des grandes aiguilles prismatiques. très nettes. Après deux heures d'agitation, on sépare le précipité de son eau mère par filtration sur une essoreuse, le dessèche sous vide sulfurique pendant plusieurs jours.

Le tableau suivant indique l'analyse des échantillons préparés ainsi.

TABLEAU XII

*Analyse du sulfoaluminate de CaO
desséché sous vide sulfurique*

Prise d'essai	Poids en gr. des constituants				Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	H ² O	Al ² O ³ :CaO:SO ⁴ Ca:H ² O
0,7951	0,0737	0,1213	0,2449	0,364	1 : 3 : 2,51 : 28,2
0,8374	0,0754	0,1142	0,2566	0,3782	1 : 2,98 : 2,52 : 29,1

Donc le sulfo obtenu a bien la formule de :



2° En versant le sulfate de CaO sur l'aluminat, en gardant les proportions moléculaires précédentes, l'analyse du précipité séparé de son eau mère et desséché sous vide sulfurique pendant plusieurs jours se trouvent dans le tableau suivant :

TABLEAU XII

*Analyse du sulfoaluminate de CaO
desséché sous vide sulfurique*

Essai N°	Prise d'essai	Poids en gr. des constituants				Rapp. molé des constituants
		Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	H ² O	Al ² O ³ :CaO:SO ⁴ Ca:H
1	0,5302	0,0455	0,0783	0,1569	0,2495	1 : 3 : 2,5 : 28
2	0,5001	0,0458	0,0762	0,154	0,2223	1 : 3 : 2,49 : 29

Le sulfoaluminate obtenu par cette méthode correspond aussi à la formule:



3° En mélangeant les deux solutions dans des proportions moléculaires quelconques et toujours:



On précipite les mêmes aiguilles qui, desséchées à 155° C., correspond à l'analyse indiquée dans le tableau suivant:

TABLEAU XIII

Analyse du sulfoaluminate desséché à 155° C.

Essai N°	Prise d'essai	Poids en gr. des constituants				Rapp. molé des constituants
		Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	H ² O	Al ² O ³ :CaO:SO ⁴ Ca:H
1	0,7356	0,0924	0,1556	0,3152	0,1721	1 : 3 : 2,52 : 6
2	0,5045	0,0658	0,1078	0,2187	0,1122	1 : 3,01 : 2,5 : 6

Comme on le voit, on produit encore le sulfoaluminate :



La détermination exacte de l'hydrate formé paraît délicate, car ces sels adsorbent de l'humidité, ce qui explique les chiffres fractionnaires du nombre de molécules d'eau fixées.

En résumé, la réaction de SO^4Ca sur la solution d'aluminate cubique conduit au sulfoaluminate de Ca, de formule :



quels que soient le mode opératoire et les proportions moléculaires des matières premières.

La microphotographie (6) représente le sulfoaluminate de calcium préparé par notre méthode.

Remarque 1. — L'analyse d'un composé renfermant de l'alumine, de la CaO et du sulfate de chaux dans les proportions du sulfoaluminate n'est pas très simple, car le précipité d'alumine entraîne les ions Ca^{++} et SO^{4--} quand ceux-ci sont en grande quantité; de plus, le dosage de l'acide sulfurique à l'état de SO^4Ba donne des résultats trop faibles en présence d'un excès d'ions Ca^{++} , il est donc nécessaire de poursuivre la marche analytique suivante :

0 gr. 7 à 0 gr. 85 du sulfoaluminate est dissout dans l'acide chlorhydrique, on dilue ensuite à 400 cc., porte à l'ébullition, ajoute environ 5 gr. de ClAm , quelques gouttes du bleu de dibromothymol et verse goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'au virage bleuté. On le laisse reposer sur un bain de sable pendant deux heures. Le précipité filtré et lavé est redissout dans HCl et l'alumine est reprécipitée de la même façon.

Le filtrat de la première et de la deuxième précipitation de l'alumine sont mélangés; sur la moitié on précipite directe-

ment la chaux à l'état d'oxalate et le dose ensuite au permanganate titré.

Sur l'autre moitié du filtrat, on ajoute du carbonate d'ammoniaque afin d'éliminer la majeure partie de l'ion Ca^{++} . Dans le filtrat de celui-ci on dose l'ion sulfurique à l'état de sulfate de baryte en ajoutant à la solution bouillante et très légèrement acidulée par HCl , une solution chaude et diluée de Cl^2Ba en excès de 10 % par rapport à la théorie.

Remarque 2. — On peut éliminer totalement l'alumine d'une solution d'aluminate tricalcique sous forme de sulfoaluminate, à condition de maintenir le pH du milieu supérieur à 11,5 à l'aide de l'eau de CaO .

Remarque 3. — Notre méthode de préparation présente l'intérêt suivant :

L'aluminate de départ ayant une formule très nette seul le dosage de SO_4^{4-} importe, et se fait sans erreur sensible, contrairement au cas des autres sels préparés différemment.

Etude des propriétés de notre sulfoaluminate.

1° *Action de l'eau de CaO.* — Notre sulfoaluminate est totalement insoluble dans l'eau de CaO de concentration supérieure à 0 gr. 2 au litre à la température ordinaire.

2° *Action d'une solution de sulfate de CaO.* — Notre sulfoaluminate agité avec une solution de SO^4Ca ne subit pas d'altération cristalline, l'analyse chimique montre d'ailleurs que sa composition reste intacte.

3° *Solubilité dans l'eau à la température ordinaire < 21 °C.* — Le sulfoaluminate préparé par MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (101), se dissout intégralement dans l'eau, mais au cours de sa dissolution on remarque l'apparition de rhomboèdres de CaO, ce qui les avait amenés à lui attribuer le mécanisme de dissolution suivante :



Les rhomboèdres de CaO proviennent de la dissolution de cet aluminate tricalcique.

Nous avons agité notre sulfoaluminate avec de l'eau pendant plusieurs heures et nous n'avons trouvé aucun changement d'aspect des cristaux, les aiguilles restent, en effet, intactes, sans donner naissance aux rhomboèdres de CaO. En renouvelant l'eau, nous avons pu le dissoudre entièrement sans laisser de résidu. L'analyse chimique de ces solutions montre que le rapport moléculaire de :

$$\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3 . 3 \text{CaO}} = 2,5$$

De là nous concluons que notre sulfoaluminate, contrairement à ceux précédemment décrits, *se dissout dans l'eau exactement comme l'aluminate tricalcique cubique, c'est-à-dire en conservant sa formule.*

4° *Action de la chaleur.* — CANDLOT (102), le premier, avait signalé la décomposition du sulfoaluminate au sein de son eau-mère sous l'action de la chaleur. LE CHATELIER, KÜHL et ALBERT (103), ont constaté la même décomposition.

MM. TRAVERS et LEDUC (104), ont remarqué la décomposition du sulfoaluminate mis dans un peu d'eau distillée et chauffé sous pression de la vapeur d'eau à 150° C. Ils obtenaient ainsi des bâtonnets de sulfate de CaO et des hexagones d'aluminate de CaO. En prolongeant le chauffage, les hexagones disparaissaient à leur tour pour donner des cubes de THORVALDSON.

Nous avons chauffé notre sulfoaluminate mis dans un peu d'eau distillée à 140° C. à l'autoclave. La décomposition est très rapide. Après 10' de chauffage, nous avons remarqué la présence des bâtonnets caractéristiques de SO^4Ca et des cubes de THORVALDSON. En réduisant le temps de chauffage, nous n'avons jamais remarqué la formation de plaques hexagonales. Nous en concluons que notre sulfoaluminate se décompose sous l'action de la chaleur en donnant directement ses composants initiaux, c'est-à-dire: le sulfate de CaO et l'aluminate cubique, *sans passer par des formes transitoires.*

5° *Action de ClAm en solution dans l'alcool absolu bouillant.* — MM. TRAVERS et LEDUC (105), ont étudié l'action du ClAm sur le sulfoaluminate, ils ont trouvé que toute la CaO non combinée à SO^3 réagit sur AmCl, ceci les amenait à conclure que le sulfoaluminate, malgré sa formule, s'apparente aux aluminates basiques, c'est-à-dire qu'il ne dérive pas de l'aluminate tricalcique vrai.

Nous avons étudié aussi l'action du ClAm sur notre sulfo-

aluminate et nous n'avons remarqué aucune réaction caractérisant la CaO faiblement liée, même après une durée d'expérience de 7 heures. De ce fait, l'aluminate de CaO contenu dans notre sulfoaluminate se comporte exactement comme l'aluminate tricalcique cubique.

En résumé, *notre sulfoaluminate a des propriétés différentes des autres sulfoaluminates décrits du fait qu'il dérive de l'aluminate tricalcique vrai, au lieu de l'aluminate basique. Il est tout à fait curieux de voir de tels composés de même formule, mais de propriétés différentes, avoir la même structure cristalline « apparente ».*

Nous donnerons plus tard l'explication de ce phénomène.

Nous regrettons de n'avoir pu faire examiner ces sels par un minéralogiste.

CHAPITRE II

CHLOROALUMINATE DE CALCIUM

Depuis longtemps on a constaté que si on traite les ciments alumineux, ou plus particulièrement des aluminates de CaO, par une solution de Cl^2Ca ou de NaCl , on entraîne ces chlorures.

CANDLOT (106), a remarqué la formation du chloroaluminate par la réaction d'une solution de CaCl^2 sur une solution saturée d'aluminate de CaO. Il indique aussi la formation de ce composé, en agitant de l'aluminate anhydre avec une solution saturée de CaCl^2 .

FRIEDEL (107), en chauffant dans un tube d'acier platiné porté à 500°C . un mélange intime de Cl^3Al , de CaO et de l'eau, a obtenu un composé contenant de l'alumine, de la CaO et du chlore dans les proportions correspondant exactement à la formule d'un chloroaluminate de CaO hydraté :



POIRSON (108), traite les ciments et les aluminates de CaO par des solutions à 5 % de ClNa ou à 2 % de CaCl^2 . Il a obtenu un chloroaluminate dont la composition correspondrait à :



POIRSON a préparé le même composé en faisant réagir l'eau de CaO sur une solution de Cl^3Al .

LAFUMA (109), a isolé le composé :



en cristaux microscopiques isolés ou groupés en épis, fortement biréfringents, en traitant les aluminates de CaO hydratés (bi ou tricalcique) par une solution à 5 % de ClNa ou CaCl². Il a préparé le même corps en ajoutant à une solution de ciment fondu du ClNa et de la CaO vive et en enlevant l'excès de CaO par décantation jusqu'à abaisser la teneur en CaO à 0 gr. 4 au litre.

LAFUMA critique le travail de POIRSON et prétend que cet auteur a isolé et analysé un produit déjà décomposé.

KÜHL et ULRICH (110), trouvent que par action de l'eau de CaO sur une solution de Cl³Al, on peut obtenir des précipités soyeux, formés de très petites aiguilles groupées en agrégats, dont la composition varie de :

Al²O³. 3 CaO. 0,5 CaCl². Aq., à Al²O³. 3 CaO. 1 CaCl². Aq.

Ils ont obtenu également le composé :



par la réaction de l'alumine gélatineuse fraîchement préparée, sur la CaO et du chlorure de calcium.

L.-S. WELLS (111), a isolé par action d'une solution de Cl²Ca sur une solution d'aluminate de CaO le composé :



L'auteur a obtenu le même composé par titration électrométrique du chlorure d'aluminium par l'eau de CaO. Ce produit cristallisé en tablettes hexagonales séparé de son eau-mère lavé avec un peu d'eau, d'alcool et d'éther a la formule suivante :



Il indique que ce composé mis dans une solution de CaCl² se décompose en aluminate tricalcique et en CaCl² et que

c'est seulement à partir d'une concentration en CaCl^2 à 3 % que l'hydrolyse est arrêtée.

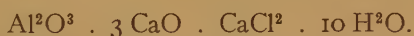
MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (112), ont bien remarqué l'absorption des chlorures par des aluminates hydratés ou anhydres, sans obtenir de formes cristallines définies, ni de formule simple.

Ils ont essayé de préparer le chloroaluminate à partir des solutions des matières premières telles que :

a) L'eau de CaO et Cl^3Al ;

b) L'eau de CaO , aluminat (alcalin ou calcique) et CaCl^2 , dans des conditions différentes; ils n'ont obtenu aucun composé cristallin net et l'analyse de ces produits n'a conduit à aucune formule simple.

LE CHATELIER et FORET (113), ont préparé par mélange de 3 solutions limpides: solution métastable d'aluminat monocalcique, solution de CaCl^2 et de CaO ; le chloroaluminate de formule :



en tenant compte des conditions de concentration moléculaire suivante :



FORSEN et MYLIUS (114), ont préparé par action de l'eau de CaO sur Cl^3Al le composé :



NACKEN (115), en agitant pendant 18 à 35 jours, le système: $\text{CaO} - \text{Al}^2\text{O}^3 - \text{CaCl}^2$ dans la proportion moléculaire de 3 : 1 : 1 : avec de l'eau à 30° C., a remarqué d'a-

bord la formation d'une phase solide: $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 1 \text{ CaO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ et celle-ci se transforme ensuite en:



Comme on le voit les auteurs ne sont pas d'avis sur la formule du chloroaluminate et d'autant plus qu'en partant des mêmes matières premières ils sont arrivés à des composés différents.

Etant donné l'intérêt de la question pour l'explication de la destruction des ciments par les eaux contenant des chlorures, nous nous sommes proposé d'étudier sa préparation, ainsi que ses diverses propriétés.

Ce composé dérivant apparemment de l'aluminate tricalcique, nous avons pensé à le produire à partir de l'aluminate cubique de THORVALDSON. En ajoutant un excès de cet aluminate avec une solution N/10 de CaCl^2 , nous avons remarqué l'abaissement progressif du titre du chlorure, en même temps qu'il prend la forme des petits grains rassemblés en épis. Cette réaction est très lente, comme le montre le tableau suivant:

Durée d'agitation en heures	1	4	8	10
Pourcentage du Cl^- fixé par rapport au Cl^- total	33	50	65	70

La pureté du produit final est par conséquent à discuter, c'est pourquoi nous avons préféré employer la méthode suivante:

Préparation du chloroaluminate de calcium.

Nous avons employé la méthode déjà indiquée pour la préparation du sulfoaluminate.

1° A une solution de CaCl^2 à 10 %, c'est-à-dire relativement concentrée, nous ajoutons une solution d'aluminate tricalcique cubique contenant 0 gr. 5 d'aluminate anhydre par litre.

Il se forme *instantanément* un précipité soyeux formé d'aiguilles isolées ou groupées en sphérolithes non biréfringentes. Ce corps séparé de son eau-mère et desséché pendant plusieurs jours sous vide sulfurique est analysé. Les résultats de l'analyse des échantillons différents préparés par cette méthode se trouvent dans le tableau suivant.

TABLEAU XV

Analyse du chloroaluminate de chaux hydraté.

Essai N°	Pourcentage des constituants				Rapport moléculaire des constituants
	Al^2O^3	CaO	CaCl^2	H^2O	$\text{Al}^2\text{O}^3 : \text{CaO} : \text{CaCl}^2 : \text{H}^2\text{O}$
1	18,17	29,93	19,81	32	1 : 3 : 1,03 : 10
2	18,19	29,98	19,8	32,1	1 : 3 : 1,01 : 10

Ce qui correspond bien à la formule :



2° En partant des mêmes solutions, mais en versant le chlorure de calcium sur l'aluminate tricalcique, on obtient encore un précipité soyeux en aiguilles bien cristallisé et propre. Le précipité séparé de son eau-mère est desséché sous vide sulfurique pendant plusieurs jours. Le tableau suivant donne les résultats d'analyse des échantillons ainsi préparés.

TABLEAU XVI

Analyse du chloroaluminate de calcium hydraté.

Essai N°	Pourcentage des constituants				Rapport moléculaire des constituants
	Al ² O ³	CaO	CaCl ²	H ² O	Al ² O ³ : CaO : CaCl ² : H ² O
1	18,2	29,95	19,79	32,02	1 : 2,99 : 1 : 9,98
2	18,18	29,99	19,78	32,09	1 : 3 : 1 : 10

L'analyse correspond par conséquent à la formule :



3° En mélangeant les solutions composantes dans les proportions moléculaires quelconques, mais toujours $\text{CaCl}^2 < \text{Al}^2\text{O}^3$ en molécule.

Nous avons obtenu encore un précipité en aiguilles bien formées. Ce précipité séparé de son eau-mère et desséché, comme dans les méthodes précédentes est analysé. Les résultats de l'analyse des échantillons préparés par cette méthode se trouvent dans le tableau suivant :

TABLEAU XVII

Analyse du chloroaluminate de calcium hydraté.

Essai N°	Pourcentage des constituants				Rapport moléculaire des constituants
	Al ² O ³	CaO	CaCl ²	H ² O	Al ² O ³ : CaO : CaCl ² : H ² O
1	18,18	29,94	19,77	32,15	1 : 3 : 1 : 10,1
2	18,17	29,96	19,78	32,08	1 : 3,01 : 1 : 10
3	18,18	29,95	19,75	32,2	1 : 3,01 : 0,996 : 10,1

Le chloroaluminate formé a donc la composition :



En résumé la réaction du CaCl^2 sur une solution de l'aluminate cubique conduit au chloroaluminate de formule :



quels que soient le mode opératoire et les proportions moléculaires des matières premières.

La microphotographie n° 7 représente du chloroaluminate préparé par notre méthode.

Remarque 1. — Le chloroaluminate préparé à partir d'une solution renfermant un grand excès d'aluminate tricalcique par rapport au chlorure de calcium, précipite, au contraire, sous forme de tablettes hexagonales.

Remarque 2. — On peut éliminer totalement l'alumine d'une solution d'aluminate tricalcique sous forme de chloroaluminate, à condition de maintenir le pH du milieu supérieur à 11, à l'aide de l'eau de CaO .

Etude des propriétés du chloroaluminate de calcium hydraté.

1° *Action de l'eau de CaO.* — Notre chloroaluminate est, *totale-ment insoluble dans l'eau de CaO*, à n'importe quelles concentrations et températures.

2° *Action des solutions de chlorure de calcium.* — Les solutions de Cl^2Ca même à 1 %, n'altèrent pas les cristaux du chloroaluminate, de même que la composition chimique reste intacte.

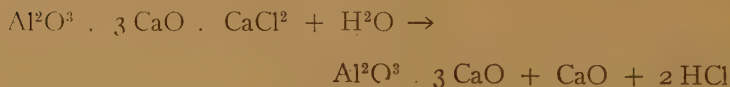
3° *Solubilité dans l'eau.* — En agitant le chloroaluminate avec de l'eau pendant plusieurs heures, nous n'avons trouvé aucun altération des cristaux, ni de nouvelle phase solide. En renouvelant l'eau, on peut le dissoudre intégralement sans laisser de résidu. L'analyse chimique de ces solutions montre que le rapport moléculaire de :

$$\frac{\text{CaCl}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{ CaO}} = 1.$$

De là résulte que notre chloroaluminate, comme l'aluminate tricalcique cubique, *se dissout dans l'eau en gardant sa formule.*

4° *Action de la chaleur.* — Le chloroaluminate, contrairement au sulfoaluminate résiste à l'action de la chaleur jusqu'à 600°-700° C., ce qui explique qu'il ait pu être préparé à 450° par FRIEDEL.

5° *Action de la vapeur d'eau surchauffée à 850° C.* — Le chloroaluminate se décompose par action de la vapeur d'eau chauffée à 850°, suivant l'équation :



l'acide chlorhydrique dégagé est absorbé par une solution de potasse titrée. On peut ainsi éliminer tout le Cl du chloroaluminate.

6° *Action du chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant.* — Pour mettre en évidence l'existence ou l'absence de la chaux faiblement liée dans notre chloroaluminate, nous l'avons fait réagir sur le réactif CINH^4 . Nous n'avons trouvé aucune réaction, même au bout de huit heures de chauffage.

Ainsi l'aluminate contenu dans notre chloroaluminate n'est pas un aluminate « basique », mais l'aluminate tricalcique vrai et ceci explique que ses propriétés soient différentes de celles des chloroaluminates obtenus par d'autres méthodes.

7° *Déshydratation du chloroaluminate.* — Hydraté à 10 molécules d'eau est stable jusqu'à 105°C . Il perd quatre molécules d'eau entre 105° - 107°C . ou par séchage de plusieurs jours sous vide phosphorique. Les six molécules d'eau restantes sont uniquement de constitution. Jusqu'à 270°C ., on n'observe aucune déshydratation. Entre 270°C . et 330°C . il perd quatre molécules d'eau. Les deux dernières molécules d'eau ne s'en vont qu'entre 700° et 900°C .,

Comme on le voit, la déshydratation s'effectue exactement comme dans le cas de l'aluminate hexahydrate cubique de THORVALDSON.

Ces faits sont d'une grande importance, car il nous permette de supposer que le chloroaluminate possède également une structure de complexé.

Application des chloroaluminates.

Elimination de l'ion Cl^- .

La formation des chloroaluminates se faisant facilement, nous nous sommes demandé, si on pouvait éliminer l'ion Cl^- sous forme de composé chloroaluminate.

I. — *A partir de l'aluminate tricalcique.*

Nous avons démontré précédemment que l'absorption des chlorures par l'aluminate cubique solide de THORVALDSON est très lente, *tandis qu'elle est rapide avec les solutions de cet aluminate*, cependant l'élimination complète de l'ion Cl^- n'est pas possible. Une élévation de pH favorise la formation du chloroaluminate. Nos expériences ont montré qu'avec un pH de 12, on peut descendre la teneur en Cl de la solution du chlorure à 21 mgr. au litre.

II. — *A partir de l'aluminate monocalcique et de la Cao.*

Pour transformer une molécule de NaCl en CaCl_2 , il faut $1/2$ molécule de CaO et pour éliminier totalement l'ion Cl^- , il faut aussi transformer l'aluminate monocalcique en aluminate tricalcique.

Mode opératoire. — Des solutions de titre connu en NaCl sont agitées avec l'aluminate monocalcique et la CaO nécessaire, après des temps variables, on dose l'ion Cl^- existant encore en solution.

Etant donné la réaction en général lente, d'un liquide sur un solide, nous avons toujours employé un excès de solide par rapport à la théorie et dans quelques cas, cet excès a at-

teint une valeur double ou triple de celle théoriquement nécessaire.

Le tableau suivant montre l'élimination de l'ion Cl^- dans une solution à 3 % de NaCl.

TABLEAU XVIII

Elimination de l'ion Cl^- dans les solutions à 3 % de NaCl.

Essai N°	Durée d'agitation en heures	Poids en grammes de				Poids en gr. de NaCl non fixé
		NaCl	Al^2O^3 . CaO	CaO	H^2O	
1	6	3	6	5	100	0,936
2	3	3	10	8	100	0,35
3	6	3	10	8	100	0,15
4	10	3	10	8	100	0,05
5	13	3	10	8	100	0,023

Nous avons repris ces essais avec les solution à 1 % de NaCl. Le tableau suivant montre l'élimination de l'ion Cl^- dans ces solutions.

TABLEAU XIX

Elimination de l'ion Cl^- dans les solutions à 1 % de NaCl.

Essai N°	Durée d'agitation en heures	Poids en grammes de				Poids en gr. de NaCl non fixé
		NaCl	Al^2O^3 . CaO	CaO	H^2O	
1	2	1	3	1,5	100	0,500
2	4	1	3	1,5	100	0,41
3	6	1	3	1,5	100	0,22
4	2	1	4	2,5	100	0,25
5	4	1	4	2,5	100	0,063
6	4	1	4	2,5	100	0,031

Les essais faits avec des solutions à 0,2 % de NaCl se trouvent dans le tableau suivant :

TABLEAU XX

*Elimination de l'ion Cl^-
dans les solutions à 0 gr. 2 % de NaCl.*

Essai N°	Durée d'agitation en heures	Poids en grammes de				Poids en gr. de NaCl non fixé
		NaCl	Al^2O^3 . CaO	CaO	H^2O	
1	1 $\frac{1}{4}$	0,2	0,6	0,5	100	0,070
2	4	0,2	0,6	0,5	100	0,048
3	1 $\frac{1}{4}$	0,2	0,8	0,7	100	0,064
4	4	0,2	0,8	0,7	100	0,009
5	$\frac{1}{4}$	0,2	1	1	100	0,096
6	2	0,2	1	1	100	0,022
7	7	0,2	1,5	1	100	0,0011
8	8	0,2	1,5	1	100	0,0011

Nous avons effectué les mêmes essais en remplaçant l'aluminate monocalcique par du ciment fondu, qui contient comme constituant fondamental cet aluminat. Les résultats de nos expériences se trouvent dans le tableau suivant :

TABIEAU XXI

Eliminaiton de l'ion Cl⁻
dans les solutions à 0,2 % de NaCl.

Essai N°	Durée d'agitation en heures	Poids en grammes de				Poids en gr de NaCl non fixé
		NaCl	Ciment fondu	CaO	H ² O	
1	2	0,2	2	1	100	0,0046
2	4	0,2	2	1	100	0,0025
3	6	0,2	2	1	100	0,0014
4	8	0,2	2,5	1	100	0,0005

Comme on le voit, on peut éliminer presque totalement l'ion Cl⁻, mais cela nécessite une durée d'agitation très longue. Pour remédier à cet inconvénient, on doit *prendre un grand excès de plusieurs fois la quantité théorique d'aluminat et de CaO*, comme le montre le tableau suivant :

TABIEAU.

TABLEAU XXII

Elimination de l'ion Cl^- dans des solutions de $NaCl$.

Essai N°	Durée d'agitation en heures	Poids en grammes de				Poids en gr. de $NaCl$ non fixé
		$NaCl$	Al^2O^3 . CaO	CaO	H^2O	
1	¼	1	7	5	100	0,175
2	¼	0,2	1	1,5	100	0,017
3	¼	0,2	3	2,5	100	0,0058

De ce qui précède, nous concluons que l'élimination de l'ion Cl^- tout en étant possible, soulève des difficultés pratiques soit à cause de l'excès des corps solides, quand on emploie l'aluminate monocalcique et la chaux, ou l'aluminate cubique (l'épuration est alors assez rapide), soit en raison de la durée d'agitation assez longue, si on utilise seulement les proportions quasi théoriques de réactif.

CHAPITRE III

IODATOALUMINATE

ET

CHROMOALUMINATE DE CHAUX

Nous avons étudié en détail le sulfo et le chloroaluminate de calcium, les autres sels ternaires dérivant de l'aluminate tricalcique peuvent être préparés par la même méthode que les deux premiers. Etant donné le peu d'importance qu'ils ont dans l'application aux ciments, nous nous abstenons de l'étude particulière de chacun, nous nous bornons seulement à la préparation d'iodoaluminate et de chromoaluminate, pour des raisons que nous indiquerons ultérieurement.

I. — Iodatoaluminate de calcium

MYLIUS (1116), a préparé deux iodatoaluminates :



et



Afin de voir si le sel ternaire correspondant à l'aluminate tricalcique existe ou non, nous avons fait réagir une solution d'iodate de chaux sur une solution d'aluminate tricalcique cubique, après une heure d'agitation, on fait apparaître un précipité soyeux formé de magnifiques sphérolithes très propres. Le précipité séparé de son eau-mère est desséché entre les feuilles de papier filtre, et on l'analyse.

Le tableau XXIII donne les résultats de cette analyse :

TABLEAU XXIII

Analyse du iodatoaluminate de calcium.

Essai N°	Pourcentage des constituants				Rapp. molé des constituants
	Al^2O^3	CaO	$(\text{IO}^3)^2\text{Ca}$	H^2O	$\text{Al}^2\text{O}^3 : \text{CaO} : (\text{IO}^3)^2\text{Ca} : \text{H}^2\text{O}$
1	15,4	25,38	59,02		1 : 3,01 : 1 :
2	15,45	25,5	59,12		1 : 3 : 1,03 :

Ce qui correspond à la formule :



La microphotographie n° 8 représente l'iodatoaluminate de calcium préparé par notre méthode,

II. — Chromoaluminate de calcium

LE CHATELIER et FORET (117), ont préparé par mélange de trois solutions limpides: d'aluminate monocalcique, du chromate de CaO et de l'eau de CaO, dans les proportions moléculaires suivantes:



un précipité coloré en jaune d'aspect cristallin, analogue au sulfoaluminate. Ils ont indiqué la formule suivante:



Comme le sulfoaluminate préparé à partir de l'aluminate cubique correspond à la formule:



nous avons voulu voir si le chromoaluminate préparé à partir de l'aluminate tricalcique aurait une formule analogue ou non.

Nous avons préparé ce sel de trois façons différentes:

1° En versant sur une solution d'aluminate cubique à 0 gr. 5 au litre, une solution de chromate de CaO, en tenant compte du rapport moléculaire suivant:



Nous avons remarqué la formation d'un précipité cristallin formé des tablettes hexagonales.

2° On verse la solution d'aluminate tricalcique sur une so-

lution contenant du chromate de CaO et de l'eau de CaO, dans les proportions moléculaires suivantes :



On fait apparaître de très belles sphérolithes.

La microphotographie n° 9, représente le chromoaluminate de calcium ainsi préparé.

3° On mélange la solution d'aluminate tricalcique et celle de chromate de calcium dans des proportions moléculaires : $\text{CrO}^4\text{Ca} > 3 \text{ Al}^2\text{O}^3$. Le précipité est formé des hexagones bien propres.

La microphotographie n° 10, représente le chromoaluminate de calcium préparé par cette méthode.

Dans tous les trois cas le précipité est séparé de son eau-mère, desséché pendant plusieurs jours sous vide sulfurique et soumis à l'analyse chimique. Le tableau suivant donne les résultats de cette analyse.

TABLEAU XXIV

Analyse du chromoaluminate

préparé dans les trois conditions précédentes

Essai N°	Pourcentage des constituants				Rapport molé des constituants	
	Al ² O ³	CaO	CrO ⁴ Ca	H ² O	Al ² O ³ : CaO : CrO ⁴ Ca : H ² O	
1	15,68	25,75	23,97	34,57	1 : 3	1,01 : 12,51
2	15,69	25,8	23,95	34,52	1 : 3	1 : 12,49
3	15,5	25,61	23,88	34,47	1 ; 2,98	1 : 12,52

Donc le chromoaluminate préparé de trois façons différentes, correspond à la formule :



et par conséquent, il n'a aucune analogie de formule avec le sulfoaluminate.

Déshydratation du chromoaluminate. — Ce corps, desséché à 250° C., pendant plusieurs jours perd 6 mol. 5 d'eau. Hydrate à 6 H²O est stable jusqu'à 260° C., donc les six dernières molécules d'eau sont uniquement de constitution, ce qui indique qu'il dérive de l'aluminate hexahydrate cubique.

TROISIÈME PARTIE

Recherches

sur

l'Aluminate monocalcique hydraté

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE HYDRATÉ CRISTALLISÉ

Si la préparation de l'aluminate monocalcique anhydre a trouvé une solution pratique avec les travaux de RANKIN (118), BATES (119) et surtout avec la méthode ingénieuse de DYCKERHOFF (120); il n'en est rien pour l'aluminate monocalcique hydraté. Son obtention à partir du corps anhydre semble impossible, car il y a toujours précipitation des produits secondaires peu solubles, provenant de l'hydrolyse de l'aluminate monocalcique. Sa préparation par double décomposition est aussi impossible, car l'aluminate monocalcique hydraté joue le rôle du système instable par rapport aux aluminates plus basiques.

Nous allons passer en revue les quelques essais de préparation faits jusqu'à présent :

PELOUZE (121), en mélangeant des solutions d'alun de potasse alcoolique et du chlorure de calcium, a obtenu un gel blanc, ayant environ la composition de l'aluminate monocalcique, entraînant la totalité de l'alumine de la solution.

Ce sel se décompose seulement à chaud par la potasse diluée.

DUFAU (122), voulant préparer l'aluminate monocalcique hydraté, en hydratant l'aluminate anhydre a aperçu la mise en liberté d'alumine.

ZULKOWSKI (123), a trouvé que l'hydratation de l'aluminate monocalcique était accompagnée de la décomposition du corps anhydre qui s'hydrolyse en donnant de la chaux et de l'alumine.

NORTH (124), en hydratant l'aluminate monocalcique anhydre a remarqué la formation de l'aluminate bicalcique et de l'alumine.

KAISERMANN (125), par hydratation de l'aluminate monocalcique anhydre a obtenu du gel d'alumine.

ASSARSSON (126), en partant d'une solution d'aluminate monocalcique anhydre faite à 20° C. et en la refroidissant à 5° C. a obtenu des « écailles » et des « grains » semblant amorphes, dont la composition globale correspond à la formule :



NACKEN (127), en agitant le système $\text{CaO} - \text{Al}^2\text{O}^3 - \text{CaCl}^2$, dans les proportions : 3 : 1 : 1 : à 30° C., a observé d'abord la formation d'une phase solide de composition :



qui se transforme ensuite en chloroaluminate.

Comme on le voit, la préparation de l'aluminate monocalcique hydraté est loin d'être résolue et son existence à l'état cristallisé est inconnue. Nos recherches nous ont amené à préparer l'aluminate monocalcique hydraté, cristallisé et pur par deux procédés différents.

Préparation

de l'aluminate monocalcique hydraté cristallin.

I

Au cours des expériences que nous faisons à propos de la préparation de l'aluminate tricalcique, en partant d'une solution d'aluminate monocalcique faite à 50° C., nous avons pensé qu'en faisant bouillir cette solution pendant quelques minutes et en refroidissant à 0° C., on pourrait précipiter l'aluminate tricalcique pur en maintenant l'alumine en solution par suite des phénomènes de faux équilibres. En réalité par *trempe* de la solution précédente, nous avons bien obtenu un dépôt cristallin, mais formé de petits grains *cubiques* avec quelques rares impuretés, telles que l'aluminate de THORVALDSON. Ce produit est filtré rapidement sur une essoreuse et desséché pendant plusieurs jours sous vide sulfurique. Son analyse chimique nous a révélé la formation de l'aluminate monocalcique hydraté, au lieu de l'aluminate tricalcique que nous attendions.

Par la suite nous avons préparé ce corps assez facilement en partant des *solutions sursaturées d'aluminate monocalcique faite à 45°-50° C.* On sait que l'aluminate anhydre se dissout dans l'eau avec formation des solutions sursaturées puisqu'il forme le système instable par rapport à l'aluminate hydraté. Ainsi on agite 50 gr. d'aluminate anhydre avec un litre d'eau à 50° C. pendant 20', on essore très rapidement, *le filtrat est mis dans un erlenmeyer muni d'une soupape de BUNSEN et porté à l'ébullition aussi vite que possible; dès qu'il apparaît un trouble cristallin, on refroidit la liqueur énergiquement en la plongeant dans le mélange réfrigérant glace-chlorure de calcium. Il se dépose instantanément des grains cubiques très*

purs. On l'essore aussitôt et dessèche sous vide sulfurique pendant plusieurs jours.

L'analyse chimique de quelques échantillons ainsi préparés se trouve dans le tableau suivant :

TABLEAU XXV

Analyse de l'aluminate monocalcique hydraté cristallin

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	Ca O	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	44,34	24,36	31,32	1 : 1,01 : 4,01
2	44,32	24,35	31,31	1 : 1,00 : 4,00
3	44,38	24,37	31,36	1 : 1,02 : 4,01
4	44,33	24,30	31,37	1 : 0,99 : 4,00

Donc l'aluminate préparé a la composition suivante :



La microphotographie n° 11 représente l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.

Remarque. — On voit quelquefois que les grains d'aluminate monocalcique hydraté sont assemblés en hexagones, sans qu'on constate une variation de composition chimique.

Si, au lieu de tremper une solution d'aluminate monocalcique faite à 50° C., on la concentre à la température ordinaire, une fois que la sursaturation a cessé, on dépose un mélange de petits grains, d'hexagones et d'aiguilles, ces derniers provenant de l'hydrolyse de l'aluminate monocalcique.

Le succès de notre préparation tient par conséquent au maintien en faux équilibre de la solution de Al^2O^3 . CaO avant que l'hydroxyde cristallin $Al(OH)^3$, provenant de l'hydrolyse, n'ait eu le temps de se former.

Remarquons d'ailleurs que *l'hydrolyse est beaucoup moins importante dans le cas d'une solution sursaturée d'aluminate monocalcique faite à 50° C., que dans le cas de sursaturation à froid; cela tient à ce que la solubilité du sel dans l'eau croît avec la température et que le pH de la solution est en rapport direct avec la concentration en sel de la solution.*

II.

MM. TRAVERS et CLAUSE (128), avaient remarqué qu'on peut stabiliser à 100° C. une solution d'aluminate monocalcique à 0 gr. 3 seulement de sel anhydre par litre, en y ajoutant de la CaO suffisante pour empêcher l'hydrolyse, sans atteindre d'autre part la saturation en hexahydrate cubique, stable dans les conditions opératoires.

En traitant une solution diluée d'aluminate monocalcique (concentration en sel inférieure à la solubilité de l'aluminate hydraté) par une solution normale de phénate de potasse, on stabilise également la solution, mais si on part d'une solution concentrée d'aluminate monocalcique (concentration en sel supérieure à la solubilité de l'aluminate hydraté), on fait précipiter le sel hydraté; c'est un nouveau mode de préparation de ce sel.

Mode opératoire. — On part d'une solution sursaturée d'aluminate monocalcique faite à 45° C., en agitant 50 gr. de l'aluminate anhydre et 1 litre d'eau pendant 20'. Au filtrat clair, on ajoute 100 cc. d'une solution normale de phénate de potasse, il se produit immédiatement un trouble cristallin formé de petits grains semblables à l'aluminate monocalcique

hydraté préparé précédemment. Après quelques minutes d'agitation, on le sépare de son eau-mère par filtration sur une essoreuse et le dessèche pendant plusieurs jours sous vide sulfurique.

L'analyse de plusieurs échantillons préparés par cette méthode figure dans le tableau suivant :

TABLEAU XXVI

Analyse de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé

Essai N°	Pourcentage des constituants			Rapp molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	H ² O	Al ² O ³ : CaO : H ² O
1	44,31	24,51	31,17	1 : 1,02 : 3,99
2	44,34	24,35	31,3	1 : 1,00 : 4,01
3	44,05	24,21	31,74	1 : 1,01 : 4,02

L'analyse indique une composition identique à celle précédemment donnée :



Hydrate à cinq molécules d'eau. — On prépare cet hydrate en partant des deux méthodes de préparation précédentes, mais en desséchant les cristaux obtenus sur l'acide sulfurique au lieu du vide sulfurique.

CHAPITRE II

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE

I.

a) **Déshydratation:**

1° *Sous vide phosphorique.* — En desséchant pendant plusieurs jours sous ce vide nous n'avons pas trouvé de déshydratation sensible de l'hydrate à 4 H²O.

2° *Par chauffage.* — En chauffant l'hydrate à 4 molécules d'eau dans un courant de gaz inerte, jusqu'à 104° C., on ne remarque aucune déshydratation; entre 104°-150° C., il y a une nouvelle déshydratation excessivement lente; après 4 jours de chauffage à cette température on enlève totalement la troisième molécule d'eau. La quatrième molécule d'eau résiste toujours à température inférieure à 200° C.

Il est vraisemblable que l'aluminate monocalcique forme avec l'eau plusieurs hydrates:



et que deux des molécules d'eau sont de constitution.

b) Action du chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant sur l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.

Afin de distinguer la nature de la chaux contenue dans notre aluminat monocalcique hydraté, nous l'avons fait réagir sur CINH^4 en solution dans l'alcool absolu bouillant. Nous n'avons trouvé aucune réaction, même après une durée de chauffage de cinq heures.

Nous concluons que la CaO contenue dans notre aluminat monocalcique hydraté n'a pas la propriété de la CaO faiblement liée. Cette propriété le rapproche de l'aluminat de THORVALDSON et l'éloigne d'autant plus de la série des aluminates dit basiques dont la totalité de leur chaux est faiblement liée.

Remarque. — L'aluminat monocalcique anhydre additionné de l'eau nécessaire pour former l'hydrate à $5\text{H}_2\text{O}$ ne réagit pas non plus sur le chlorhydrate d'ammoniac.

Ces faits sont d'une importance capitale pour la démonstration de formule de constitution des aluminates de CaO que nous discuterons plus loin.

II.

Propriétés des solutions de l'aluminate monocalcique.

a) *Instabilité des solutions de l'aluminate monocalcique.*

Une solution sursaturée d'aluminate monocalcique faite par dissolution du sel anhydre dans l'eau à la température ordinaire est très peu stable, elle se trouble au bout de 20' avec formation d'alumine gélatineuse. Avec les solutions diluées l'altération est retardée, ainsi pour une solution contenant à peu près 300 mg. d'aluminate anhydre au litre, les produits de décomposition apparaissent après 24 heures; au contraire, *l'hydrolyse devient beaucoup plus rapide si on la porte à l'ébullition.*

b) *Stabilisation de ces solutions.*

Pour empêcher l'hydrolyse des solutions d'aluminate monocalcique, il faut augmenter le pH du milieu, on peut le faire par addition de l'eau de CaO nécessaire. Ce procédé n'est pas très pratique, car si on dépasse la quantité de CaO théorique, on précipite un aluminate basique.

Nous avons pensé à l'emploi de phénate de potasse. Ce sel ajouté aux solutions diluées (ayant une concentration en sel inférieure à la solubilité du sel hydraté), les rend très stables; nous n'avons trouvé aucune altération *même au bout de plusieurs mois.*

Si la solution n'est pas suffisamment diluée, on précipite l'aluminate monocalcique hydraté et la solution surnageante ne subit aucune transformation.

c) *Evolution des solutions d'aluminate monocalcique*
a basse température ($t < 21^{\circ}$ C.)

Nous savons maintenant que l'aluminate monocalcique est assez soluble dans l'eau et que ces solutions subissent avec le temps une forte hydrolyse. La chaux résultant de cette hydrolyse pourra réagir sur la partie non hydrolysée pour former de nouvelles phases solides, de là résulte l'évolution des solutions d'aluminate monocalcique avec le temps.

WELLS (129), dans une étude sur la dissolution de l'aluminate monocalcique dans l'eau, décrit que : ces solutions subissent, avec le temps, une hydrolyse, par suite de ce phénomène le pH du milieu passe d'une valeur approché de 11 à une valeur voisine de 11,76, il y a en même temps la formation de nouvelles phases solides, en sphérolithes et en hexagones *qu'il considère comme l'aluminate tricalcique sans cependant en donner l'analyse.*

L'auteur conclut que l'évolution des solutions d'aluminate monocalcique donne d'une part de l'alumine amorphe et d'autre part de l'aluminate tricalcique.

Nous avons repris cette étude et avons remarqué qu'il y a deux cas à considérer :

1° On part d'une solution *sursaturée* d'aluminate monocalcique. — L'évolution d'une telle solution conduit en plus des phases indiquées par WELLS, à l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé en petits grains cubiques tout à fait analogues aux échantillons que nous avons préparés précédemment. En effet quand on part d'une solution *sursaturée* d'aluminate monocalcique une fois que l'hydrolyse est commencée, par suite de l'élévation corrélative du pH, la sursaturation cesse et on précipite une grande partie de l'aluminate monocalcique sous forme d'aluminate monocalcique hydraté cristallisé. Par suite

de cette précipitation, la teneur en sel de la solution diminue, ceci entraîne un abaissement simultané du pH, il y aura par conséquent une nouvelle hydrolyse. Quand la teneur en CaO libre provenant de l'hydrolyse a atteint la valeur nécessaire pour précipiter un aluminat basique, qui forme *le système le plus stable et le moins soluble* par rapport à l'aluminat monocalcique hydraté cristallisé; on précipite de nouvelles phases en sphérolithes et en hexagones. Ceci est d'ailleurs démontré par les travaux de MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (130). Ces auteurs trouvent qu'en mélangeant une solution d'aluminat monocalcique et de l'eau de CaO, on pourrait former des aluminates basiques en sphérolithes et en hexagones dans des zones de pH strictement limitées et définies. On pourrait se demander que s'il en est ainsi, pourquoi les aluminates en hexagones et en sphérolithes coexistent. La raison c'est l'existence des phénomènes de faux équilibres et la limite très rapprochée des zones de formations de ces aluminates.

Remarquons, enfin, que l'aluminat monocalcique hydraté cristallisé, par suite de sa propriété zéolithique, peut fixer de la CaO, mais cette réaction est tellement lente qu'elle ne peut pas empêcher la formation des aluminates basiques précédemment décrits.

En somme, *les phases solides résultant de l'évolution d'une solution sursaturée de l'aluminat monocalcique sont : alumine amorphe, aluminat monocalcique hydraté cristallisé et aluminat basique en sphérolithes et en hexagones*. Par conséquent, il n'y a pas formation de l'aluminat tricalcique comme l'avait pensé WELLS.

2° On part d'une *solution diluée* d'aluminat monocalcique (la concentration en sel est inférieure à la solubilité du sel hydraté). — Ici l'hydrolyse commence un peu plus tard que dans le cas des solutions sursaturées, une fois que l'hydrolyse est commencée, le pH du milieu monte mais à cause de

la faible teneur du sel il n'y aura pas précipitation de l'aluminate monocalcique hydraté. Le reste des phénomènes se poursuit exactement comme dans le cas précédent. Les phases solides résultant de l'évolution de ces solutions sont donc : alumine amorphe et aluminates basiques en sphérolithes et en hexagones.

A quoi peut correspondre la composition du liquide durant l'évolution. — Avant l'hydrolyse, le rapport moléculaire de

$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ dans la solution est un, une fois que l'hydrolyse

commence, ce rapport augmente corrélativement par suite du dépôt de l'alumine amorphe. Ce rapport dépasse trois et atteint sa plus grande valeur avant la précipitation des hexagones et des sphérolithes, il diminue ensuite mais n'atteint pas une valeur fixe par suite des réactions secondaires provenant de l'action de la CaO libre sur l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé, ce que démontre l'analyse chimique. Les résultats de WELLS indiquent également l'irrégularité du rap-

port $\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ dans la solution avec le temps. Nous pensons

que l'équilibre entre le liquide et les solides en présence est par conséquent très long à s'établir.

CHAPITRE III

NATURE ZÉOLITHIQUE DE L'ALUMINATE MONOCALCIQUE HYDRATÉ

L'aluminate monocalcique hydraté peut absorber de la CaO et des sels de chaux sans qu'il y ait une combinaison chimique. Nous attribuons ce fait à sa nature zéolithique comme le montre les expériences suivantes :

A

Action d'une solution de phénate de chaux sur l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.

En agitant les cristaux d'aluminate monocalcique hydraté avec une solution de phénate de chaux, on remarque d'abord que les cristaux ne changent pas d'aspect, mais l'analyse chimique révèle que le rapport moléculaire de :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} > 1$$

Il y a fixation de la CaO corrélativement à la durée d'agitation.

L'essai au chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'al-

cool absolu bouillant montre que *toute la chaux ainsi fixée est décelable par ce réactif.*

B

Action d'une solution de sulfate de chaux sur une solution d'aluminate monocalcique.

Si à une solution non saturée de sulfate de CaO nous ajoutons une solution claire d'aluminate monocalcique (1 gr./litre), il se produit un trouble cristallin qui présente au microscope l'aspect des petits grains de forme cubique et non birefringents. Après quelques minutes d'agitation de ce mélange, nous séparons le précipité de son eau-mère par filtration sur une essoreuse et le desséchons sous vide sulfurique pendant plusieurs jours. L'analyse qualitative de ce produit indique la présence d'alumine, de chaux et de sulfate de chaux. On a formé vraisemblablement un sulfoaluminate de chaux. Son analyse quantitative révèle que le rapport moléculaire de la chaux non combinée à SO^3 à l'alumine est égal à 1, ce qui montre que ce sulfoaluminate dérive de l'*aluminate monocal-*

cique, mais le rapport moléculaire de $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ n'est pas un nombre simple.

L'analyse d'échantillons différents obtenus par le même procédé, en utilisant des solutions de sulfate de chaux de concentrations variables, manifeste en effet une variation de

$\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$, sans modification de l'aspect des cristaux.

Le tableau 27 donne les résultats analytiques de plusieurs essais faits avec la même solution d'aluminate monocalcique (1 gr. par litre).

TABLEAU XXVII

*Analyse des sulfoaluminates
dérivant de l'aluminate monocalcique*

Essai N°	Concen- tration de SO ⁴ Ca	Poids en gr. des constituants				Rapp. molé des constituants	
		Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	H ² O	Al ² O ³ : CaO : SO ⁴ Ca : H ² O	
1	0,1 %	0,1452	0,0742	0,1278	—	1 : 1,05 : 0,70 : —	
2	0,1 %	0,1455	0,0751	0,1276	—	1 : 1,04 : 0,70 : —	
3	0,12 %	0,1300	0,0754	0,1327	—	1 : 1,02 : 0,766 : —	
4	0,15 %	0,1290	0,0748	0,1392	—	1 : 1,02 : 0,810 : —	

La microphotographie n° 12 représente le sulfoaluminate monocalcique ainsi préparé.

L'hypothèse de la formation d'un mélange d'aluminate monocalcique et de sulfate de chaux est à rejeter, car au microscope on ne reconnaît pas les bâtonnets caractéristiques de sulfate de chaux.

L'hypothèse la plus simple paraît être la structure zéolithique de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.

Propriétés de ces sulfoaluminates.

a) *Action de l'eau.* — Nous avons agité 2 gr. du sulfoaluminate avec 250 cc. d'eau pendant une demi-heure. L'examen microscopique n'a pas révélé d'altération des cristaux. Au contraire l'analyse chimique manifeste la diminution du sulfate de chaux.

b) *Action des solutions de sulfate de chaux.* — Elles peuvent augmenter ou diminuer la teneur en SO⁴Ca, suivant leur

concentration moléculaire et la teneur en sulfate de chaux du sulfoaluminate employé.

c) *Action du chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant.* — Le sulfoaluminate mis en contact avec le réactif CINH^4 , ne réagit pas, même au bout de sept heures de chauffage. *Il n'existe donc pas de chaux faiblement liée dans ces sulfoaluminates dérivant de l'aluminate monocalcique.*

d) *Action d'une solution de phénate de chaux.* — En agitant les cristaux du sulfoaluminate, avec une solution de phénate de chaux pendant plusieurs heures, nous n'avons trouvé aucune altération sensible de la forme cristalline, cependant l'analyse chimique révèle: 1° une augmentation de la teneur totale en CaO , 2° une diminution de la teneur en SO^4Ca .

Avec un sulfoaluminate de composition:



nous avons obtenu par exemple après 8 heures d'agitation le composé:



La chaux ainsi fixée est décelable au réactif chlorhydrate d'ammoniac. En effet, après 20 heures de chauffage, on libère l'ammoniac correspondant à 1 molé 48 de chaux et il n'y a plus de libération d'ammoniac en prolongeant le chauffage.

De l'ensemble des propriétés décrites nous concluons que le complexe isolé ne présente pas d'individualité nette, contrairement au sulfoaluminate dérivant de l'aluminate tricalcique cubique. L'aluminate monocalcique hydraté cristallisé se comporte comme un zéolithe capable d'absorber dans son réseau cristallin soit du sulfate de chaux soit de la chaux.

C

**Action d'un solution de chlorure de calcium
sur une solution d'aluminate monocalcique.**

Nous avons effectué ces préparations exactement comme dans le cas du sulfoaluminate. Les résultats sont beaucoup plus caractéristiques ici, car on n'est pas limité par la solubilité du chlorure de calcium. Le chloroaluminate ainsi préparé se présente sous forme de petits grains d'aspect cubique non birefringents.

L'analyse chimique de ces produits montre que le rapport de la chaux non combinée à Cl^- , à l'alumine est toujours égal à 1, tandis que le rapport moléculaire de $\frac{\text{CaCl}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ n'est pas fixe et dépend de la concentration de CaCl^2 employé.

Le tableau XXVIII donne les résultats d'analyse des chloroaluminates préparés à partir des solutions d'aluminate monocalcique à 1 gr./litre.

TABLEAU XXVIII

*Analyse des chloroaluminates
dérivant de l'aluminate monocalcique.*

Essai N°	Concen- tration de CaCl^2	Poids en gr. des constituants				Rapport moléculaire des constituants
		Al^2O^3	CaO	CaCl^2	H^2O	
1	2 %	0,1398	0,0754	0,04	—	1 : 1,01 : 0,264 : —
2	10 %	0,1273	0,074	0,0638	—	1 : 1,02 : 0,500 : —
3	10 %	0,0964	0,0533	0,062	—	1 : 1,00 : 0,600 : —
4	10 %	0,0726	0,0410	0,0487	—	1 : 1,01 : 0,62 : —
5	15 %	0,0711	0,0411	0,0779	—	1 : 1,05 : 1,00 : —
6	20 %	0,0854	0,048	0,1202	—	1 : 1,06 : 1,3 : —

Dans les essais 2, 3 et 4, le rapport moléculaire $\frac{\text{CaCl}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ va constamment en croissant.

La microphotographie n° 13 représente le chloroaluminate monocalcique ainsi préparé.

Propriétés de ces chloroaluminates.

Les propriétés générales de ces chloroaluminates sont identiques à celles des sulfoaluminates déjà étudiés. Pour abréger le chapitre, nous ne les décrirons pas. Ces propriétés nous révèlent que le chloroaluminate obtenu n'a pas d'individualité nette, contrairement au chloroaluminate dérivant de l'aluminate tricalcique cubique. *C'est encore une nouvelle preuve de la nature géolithique de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.*

QUATRIÈME PARTIE

Préparation des Composés ternaires
par action de Phénate de Chaux
sur les Sels d'Alumine

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU PHÉNATE DE CHAUX SUR LE SULFATE D'ALUMINE

Nous avons étudié l'action du phénate de chaux sur le sulfate d'alumine afin de préparer un sulfoaluminate.

Quand on fait réagir un grand excès d'une solution aqueuse de *phénate de chaux* à 75 gr. au litre sur une solution aqueuse de *sulfate d'alumine* à 10 %, on fait apparaître instantanément un précipité volumineux qui ne présente pas au microscope d'espèce bien cristallisée. En agitant cette solution constamment pendant quelques heures, on constate la cristallisation du précipité précédent; il y a formation des grains cubiques. Ces cristaux soumis à l'agitation grossissent avec le temps, s'accolent pour donner naissance à des prismes isclés, ou groupés en sphérolithes magnifiques. La cristallisation du précipité est beaucoup plus rapide quand on chauffe la solution à 65° C.

Une fois que l'aspect microscopique est devenu homogène, nous effectuons l'analyse chimique du précipité sur des échantillons prélevés au bout des temps d'agitation croissants.

L'analyse qualitative de ces produits indique la présence de chaux d'alumine et de sulfate de chaux; on peut penser qu'il s'agit de sulfoaluminates.

L'analyse quantitative de ces échantillons est donnée dans le tableau suivant :

TABLEAU XXIX

*Analyse des sulfoaluminates obtenus par la réaction
de phénate de CaO sur sulfate d'alumine*

Essai N°	Durée d'agi- tation en h.	Poids en gr. des constituants			Rapp. molé. des constituants
		Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	Al ² O ³ : CaO : SO ⁴ Ca
1	2	0,0805	0,0901	0,2196	1 : 2,1 : 2,00
2	2 ½	0,0726	0,1046	0,2489	1 : 2,56 : 2,51
3	3 ¼	0,0403	0,0597	0,1448	1 : 2,8 : 2,56
4	4	0,042	0,0598	0,1542	1 : 2,81 : 2,6
5	6	0,0666	0,1036	0,2288	1 : 2,83 : 2,505
6	8	0,0625	0,1471	0,2438	1 : 2,84 : 2,58
7	10	0,0644	0,100	0,2398	1 : 2,97 : 2,68
8	15	0,0664	0,1088	0,2602	1 : 2,97 : 2,67

Remarquons que le rapport moléculaire de la CaO *non combinée* à SO³ à l'alumine est toujours supérieur à un, tan-

dis que le rapport moléculaire de $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ ne dépasse un

qu'après un certain temps d'agitation; mais comme on voit les deux rapports s'élèvent simultanément avec la durée d'agitation. La limite d'accroissement du rapport moléculaire de la CaO non combinée à SO³ à l'alumine est trois, tandis que

celui de $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ n'atteint que 2,7. Ce fait est tout à fait à

remarquer, car il est pratiquement impossible de faire du sulfoaluminate à trois molécules de sulfate de CaO.

Nous nous trouvons par conséquent, en présence des composés ayant la structure des solutions solides.

La microphotographie n° 14 représente le sulfoaluminate ainsi préparé.

Propriétés de ces sulfoaluminates

a) *Ils sont solubles dans l'eau.*

b) *Action d'une solution de phénate de chaux.* — Si on prend le sulfoaluminate ayant moins de trois molécules de CaO non combinées à SO^3 et qu'on l'agite avec une solution de phénate de CaO, on constate l'augmentation de la teneur de la CaO combinée à l'alumine, en même temps que le titre de SO^4Ca baisse. Avec le sulfoaluminate de formule:



nous avons obtenu après 8 heures d'agitation le composé

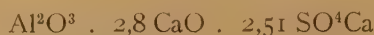


en passant par les nombres de molécules de chaux suivant:

Durée d'agitation en h.	1	2 1/2	4	5	6	8
Nombre de molécules de CaO non combinés à SO^3	2,6	2,8	2,9	2,94	3,02	3,02

c) *Action du ClAm en solution dans l'alcool absolu bouillant.* — Afin de connaître la nature de la CaO non combinée à SO^3 , nous avons fait réagir le sulfoaluminate sur le chlo-

hydrate d'ammoniac dans les conditions précédemment employées. Avec un sulfoaluminate de composition :



nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de réaction en h.	1	3	6	7 ½	9	12	15
Nomb. de mol. de CaO non combiné à SO ³ n'ayant pas réagi.	2,48	2,1	1,6	1,4	1,1	1	1

Avec un sulfoaluminate de formule :



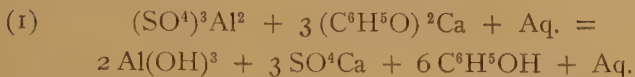
nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de réaction en h.	1	2 ½	5	7	9	11	14
Nomb. de mol. de CaO non combinée à SO ³ n'ayant pas réagi.	2,52	2,15	1,7	1,43	1,2	1,02	1,00

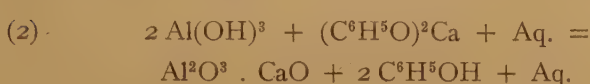
Comme on voit, la totalité de la CaO non combinée à SO³ n'attaque pas le chlorhydrate d'ammoniac, il reste toujours une molécule de CaO n'ayant pas le caractère faiblement liée. De là résulte que ces sulfoaluminates dérivent de l'aluminate monocalcique hydraté précédemment étudié et ils doivent avoir par conséquent le mécanisme de formation suivante :

Par action de phénate de CaO sur le sulfate d'alumine, on

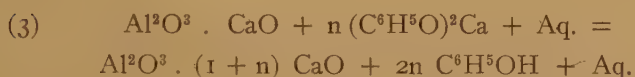
fait de l'alumine colloïdale et du sulfate de chaux suivant l'équation (1) :



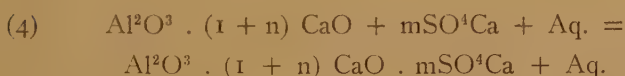
Cette alumine réagit sur le phénate de chaux pour former de l'aluminate monocalcique suivant l'équation (2) :



L'aluminate monocalcique réagit à son tour sur le phénate de CaO pour donner des aluminates plus basiques suivant l'équation (3) :



Enfin la fixation simultanée du sulfate de CaO sur les aluminates produits, conduit au sulfoaluminate suivant l'équation (4) :



C'est pourquoi pour avoir un produit cristallisé, il faut agiter longtemps, d'ailleurs l'examen microscopique montre bien qu'on fait d'abord l'aluminate monocalcique hydraté, en petits grains, ensuite ces grains grossissent et s'alignent pour former des prismes allongés, isolés ou groupés en sphérolithes.

Remarque. — La transformation du sulfate d'alumine en sulfoaluminate de calcium est intégrale.

CHAPITRE II

ACTION DU PHÉNATE DE CaO SUR LE CHLORURE D'ALUMINIUM

Nous avons étudié l'action du phénate de CaO sur le chlorure d'aluminium afin de préparer un chloroaluminate.

Quand on fait réagir un grand excès d'une solution aqueuse de phénate de CaO sur une solution de chlorure d'aluminium à 10 %, on constate immédiatement la formation d'un précipité volumineux, qui présente au microscope un aspect mal cristallisé. En agitant pendant quelques heures il devient cristallin. En portant la solution à 65°C. , le précipité devient vite cristallisé, il y a des petits grains isolés ou groupés en hexagones. Une fois que le produit est entièrement cristallisé nous séparons le précipité de son eau-mère et le desséchons à 105°C. L'analyse qualitative indique l'existence d'alumine, de chaux et de chlorure. Ce précipité est formé par conséquent de chloroaluminate.

L'analyse quantitative de ce produit ne correspond pas à un composé défini et la formule du corps est essentiellement fonction du temps d'agitation comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU.

TABLEAU XXX

*Analyse des chloroaluminates
obtenus par la réaction de phénate de CaO sur le chlorure
d'aluminium*

Essai N°	Durée d'agi- tation en h.	Poids en gr. des constituants			Rapp. mol. des constituants
		Al ² O ³	CaO	CaCl ²	Al ² O ³ : CaO : CaCl ²
1	½	0,0728	0,0892	0,0375	1 : 2,2 : 0,51
2	1	0,0615	0,0837	0,0657	1 : 2,5 : 0,59
3	1 ½	0,0770	0,1132	0,0484	1 : 2,65 : 0,63
4	5	0,0645	0,1052	0,0654	1 : 2,97 : 1,00
5	8	0,0658	0,1074	0,0662	1 : 2,98 : 1,00

On remarque bien que le rapport de la CaO non combinée à Cl⁻ à l'alumine est toujours supérieur à un, tandis que le rapport de $\frac{\text{CaCl}^2}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ est au début inférieur à un. Les deux

rapports augmentent simultanément pour tendre vers le chloroaluminate de formule: Al²O³ . 3 CaO . 1 CaCl². Ces composés ont par conséquent la structure des solutions solides.

La microphotographie n° 15 représente le chloroaluminate ainsi préparé.

Propriétés de ces chloroaluminates

a) *Ils sont solubles dans l'eau.*

b) *Action d'une solution de phénate de CaO.* — Les chloroaluminates des essais 1, 2 et 3 agités avec une solution de phénate de CaO absorbent de la CaO en fonction du temps,

en même temps que le titre en CaCl^2 baisse. Avec le chloroaluminate de formule :



nous avons obtenu après 7 heures d'agitation le composé :



en passant par les états intermédiaires suivants :

Durée d'agitation en h.	1	2	4	6	7
Nombre de mol. de Cao non combinées à Cl^-	2,8	2,91	2,96	2,98	2,98

c) *Action du chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant.* — Les chloroaluminates mis en contact avec le chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant libèrent de l'ammoniac correspondant seulement à une partie de leur CaO non combinée à Cl^- comme le montre les essais suivants :

Avec un chloroaluminate de formule :



nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de réaction en h.	1	2 ½	4	8	10 ½	12	15
Nomb. de mol. de CaO non combinées à Cl^- n'ayant pas réagi.	2,6	2,1	1,7	1,33	1,1	1	1

Avec un chloroaluminate de composition :

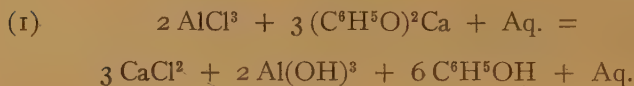


nous avons obtenu les résultats suivants :

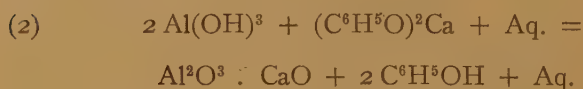
Durée de réaction en h.	1	3	5	7 ½	9	12
Nombre de mol. de CaO non combinées à Cl ⁻ n'ayant pas réagi.	2,4	1,9	1,4	1,2	1	1

Ainsi la totalité de la chaux non combinée à Cl⁻ ne joue pas le même rôle, il y a lieu de distinguer la CaO faiblement liée de la CaO combinée. Ici comme dans les cas des sulfoaluminates il n'y a qu'une molécule de CaO combinée sous forme d'aluminate monocalcique, ils dérivent par conséquent de l'aluminate monocalcique et ils ont le mécanisme de formation suivant :

Par action de phénate de CaO sur le chlorure d'aluminium, il y a formation de l'alumine gélatineuse et du chlorure de calcium suivant l'équation (1) :

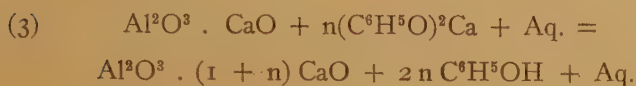


Cette alumine se dissout exactement dans une molécule de phénate de chaux pour donner l'aluminate monocalcique suivant l'équation (2) :

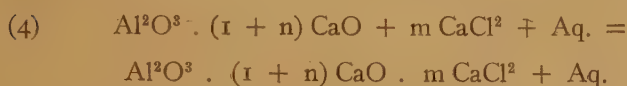


Cet aluminate monocalcique, par sa propriété zéolithique.

absorbe de la CaO pour former des aluminates plus basiques suivant l'équation (3):



Enfin, il y a fixation simultanée de chlorure de calcium pour donner du chloroaluminate suivant l'équation (4):



C'est pourquoi la formation du composé :



ne se fait qu'au bout d'un temps prolongé.

Remarque. — La transformation du chlorure d'aluminium en chloroaluminate est totale.

Conclusions

De tout ce qui précède nous concluons que la réaction de phénate de CaO sur les sels d'alumine en solution aqueuse conduit aux sels ternaires dérivant de l'aluminate monocalcique, n'ayant aucune individualité chimique et se comportent exactement comme des solutions solides.

Remarquons que l'étude de ces réactions nous ont fourni un grand appui sur la théorie de constitution des aluminates de CaO et de leur sel ternaire que nous étudierons en détail plus loin.

CINQUIÈME PARTIE

Étude comparée
des divers Composés ternaires
d'Alumine, de Chaux
et de Sels de chaux

Etude comparée des divers composés ternaires d'alumine, de chaux et de sels de chaux

Jusqu'à présent nous avons préparé les sels ternaires des aluminates de chaux par trois méthodes suivantes :

A. — *Par action d'une solution de sel de chaux sur une solution d'aluminate tricalcique cubique.*

B. — *Par action d'une solution de sel de chaux sur une solution d'aluminate monocalcique et agitation consécutive avec le phénate de chaux.*

C. — *Par action d'une solution de phénate de chaux sur les sels d'alumine.*

Nous avons montré d'ailleurs que dans le deux derniers cas il y a formation des composés d'allure zéolithique et l'essai de dosage de la CaO libre par le réactif CINH^4 a montré que ces corps dérivent de l'aluminate monocalcique :



La littérature nous enseigne qu'il existe trois autres méthodes de préparation de ces sels ternaires :

A'. — *Par action de l'eau de chaux et d'un sel de chaux sur une solution d'aluminate de potassium.*

B'. — *Par action de l'eau de chaux et d'un sel de chaux sur une solution d'aluminate monocalcique.*

C'. — *Par action de l'eau de chaux sur les sels d'alumine.*

Nous allons montrer maintenant que ces méthodes ne sont pas entièrement indépendantes et que les méthodes B et B' d'une part et C et C' d'autre part sont analogues.

I

Analogie des méthodes B et B'

L'étude des propriétés de l'aluminate monocalcique *hydraté cristallisé*, nous a montré les propriétés zéolithiques de ce sel :

Fixation de la chaux, des sels de chaux en proportions variables avec les concentrations de départ.

Les produits obtenus par la méthode B n'ont aucun caractère de sel double défini.

Il est naturel de penser que les sels obtenus par la méthode B' renferment le sel hydraté $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, et par suite il est logique de prévoir que les produits d'addition obtenus seront les mêmes que dans le cas B. C'est ce que l'expérience vérifie.

En mélangeant les solutions d'aluminate monocalcique, de chaux et de sulfate de chaux, dans les rapports moléculaires suivants :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} > 3 \quad \text{et} \quad \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3} \text{ variable}$$

nous avons obtenu des sphérolithes de sulfoaluminate très propres.

L'analyse chimique des produits ainsi obtenus indique que le rapport moléculaire $\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$ varie d'un essai à l'autre, comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU XXXI

Analyse des sulfoaluminates obtenus par la méthode B

Essai N°	Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	SO ³ Ca	Al ² O ³ : CaO : SO ³ Ca
1	0,0712	0,1180	0,1080	1 : 2,95 : 1,13
2	0,0831	0,1398	0,0930	1 : 3,04 : 0,83
3	0,0751	0,1206	0,1604	1 : 3,01 : 1,52

Le dosage de la chaux libre dans ces sulfoaluminates montre qu'il n'y a qu'une molécule de chaux combinée.

Avec le sulfoaluminate de formule :



nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de réaction en h.	1 ¼	3	4 ½	7	9	10	14
Nombre de mol. de CaO non combinées à SO ³ n'ayant pas réagi.	2,5	2	1,6	1,25	1,01	1	1

De ce qui précède nous concluons que les méthodes B et B' sont analogues et ne diffèrent que par la vitesse et la simultanéité des réactions.

II

Analogie des méthodes C et C'

Les deux méthodes ne diffèrent que par l'emploi de l'eau de chaux ou du phénate de chaux. L'acide phénique étant un acide extrêmement faible, le phénate de chaux libérera de la chaux chaque fois qu'il y a formation d'un composé plus insoluble. C'est ce que l'expérience vérifie :

En agitant des solutions de sulfate d'alumine et de chaux dans des conditions de dilutions, de rapports moléculaires et de durée de réaction différents, nous avons obtenus des sulfoaluminates de compositions différentes comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU XXXII

Analyse des sulfoaluminates faits par la méthode C

Essai N°	Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	Al ² O ³ : CaO : SO ⁴ Ca
1	0,0750	0,1041	0,2945	1 : 2,64 : 2,35
2	0,0641	0,0820	0,1921	1 : 2,40 : 2,19

Action du chlorohydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant sur ces sulfoaluminates. — Le dosage de la chaux libre par cette méthode montre qu'en réalité il n'y a qu'une seule molécule de chaux combinée, ce qui mon-

tre que ces sulfoaluminates dérivent aussi de l'aluminate monocalcique hydraté. Avec le sulfoaluminate de formule :



nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée de réaction en h.	1 ½	3	5	6	8	10	12 ½
Nombre de molécules de CaO non combinées à SO ³ , n'ayant pas réagi	2,01	1,8	1,49	1,4	1,2	1	1

Ainsi l'analogie est parfaite entre les méthodes C et C'.

Nous allons maintenant discuter la préparation et les propriétés des sels ternaires obtenus par la méthode A'.

Préparation du sulfoaluminate par la méthode A'

Nous sommes parti de trois solutions : d'aluminate de potasse à 5 gr. au litre (en dissolvant de l'aluminium dans la potasse), de CaO et de sulfate de CaO, et nous les avons mélangé dans les proportions moléculaires suivantes :

$$\frac{\text{CaO}}{\text{Al}^2\text{O}^3} > 3 \quad \text{et} \quad \frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3} \text{ variable}$$

Nous avons remarqué, comme dans le cas de la méthode B', la formation des sphérolithes de sulfoaluminate, mais ces sels n'ont pas une formule fixe et la teneur en SO⁴Ca varie d'une

préparation à l'autre suivant le rapport moléculaire de

$$\frac{\text{SO}^4\text{Ca}}{\text{Al}^2\text{O}^3}$$

employé.

Le tableau XXXIII indique les résultats analytiques de plusieurs échantillons ainsi préparés.

TABLEAU XXXIII

Analyse des sulfoaluminates préparés par la méthode A'

Essai N°	Poids en gr. des constituants			Rapp. molé des constituants
	Al ² O ³	CaO	SO ⁴ Ca	Al ² O ³ : CaO : SO ⁴ Ca
1	0,085	0,1405	0,2040	1 : 3,1 : 1,8
2	0,0625	0,0871	0,1751	1 : 3,02 : 2,06

**Action du chlorhydrate d'ammoniac en solution
dans l'alcool absolu bouillant sur ces sulfoaluminates**

La chaux non combinée à SO³ des sulfoaluminates préparés par la méthode A' réagit totalement sur le ClAm en solution dans l'alcool absolu bouillant. Avec un sulfoaluminate de formule :



nous avons obtenu les résultats suivants :

Durée d'agitation en h.	2 ½	4	7	9	13	15	20
Nombre total de mol. de Cao ayant réagi	0,8	1,47	2,1	2,55	2,8	2,95	2,95

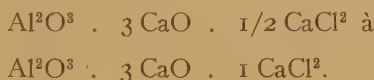
Comme on voit ici, la totalité de la CaO non combinée à SO^3 joue le rôle faiblement liée.

Donc ces sels, tout en ayant une structure analogue aux solutions solides comme les sels préparés par les méthodes B' et C', s'en différencient cependant en ce qu'ils ne dérivent pas du même acide aluminique.

Les résultats précédents sont d'accords avec les irrégularités de composition, signalées par les auteurs.

Pour obtenir, en effet, des chlorosels, des sulfosels de composition donnée il faut partir des conditions de dilution et de proportions moléculaires strictement définies. C'est ainsi que :

KÜHL et UHLRICH (131) indiquent pour le chloroaluminate des composés de formule variant de :



L.-S. WELLS (132), a remarqué que le chloroaluminate obtenu par action de chlorure de calcium sur une solution d'aluminate monocalcique a une composition dépendant de la concentration de $CaCl^2$.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (133), ont prouvé qu'il n'existe aucune combinaison vraie entre $CaCl^2$ et les aluminates de chaux.

NACKEN (134), a remarqué qu'en agitant deux jours le système $Al^2O^3 - CaO - CaCl^2$, il se fait d'abord de l'aluminate monocalcique, ensuite il y a fixation du $CaCl^2$; il a séparé le composé :



Ce composé agité avec $CaCl^2$ pendant plusieurs jours donnera :



Ces divergences de vue existent aussi bien pour le sulfoaluminate.

REBUFFAT (135) indique le composé :



LERCH, ASHTON et BOGUE (136), indiquent avoir obtenu un sulfoaluminate de formule :



Un grand nombre d'auteurs écrivent le sulfoaluminate avec 3 molécules de sulfate de chaux.

Les préparations de LEDUC, l'ont conduit à admettre que le nombre de molécules de sulfate de chaux se trouvant dans un sulfoaluminate, varient de 2,5 à 2,75.

En dehors de l'analyse chimique, l'étude des propriétés de ces sels ternaires nous apporte d'autres arguments en faveur de notre hypothèse.

WELLS et LAFUMA, ont remarqué qu'en agitant un chloroaluminate de composition : $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 1 \text{CaCl}^2$ avec une solution de CaCl^2 contenant moins de 3 % de ce sel, on décompose le chloroaluminate.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA, en agitant à froid du sulfoaluminate de chaux avec de l'eau pure, ont observé l'apparition de rhomboèdres de chaux. Comme d'autre part, il ne s'est pas formé d'alumine libre, puisque en renouvelant l'eau on arrive à faire passer intégralement le produit en solution, il est logique d'admettre que la dissolution se fait sous forme de SO^4Ca , de chaux et d'aluminate monocalcique, comme celle des aluminates basiques a lieu sous forme d'aluminate monocalcique et de chaux.

MM. TRAVERS et LEDUC, ont remarqué que l'aluminate contenu dans le sulfoaluminate soumis à l'action de la cha-

leur, peut subir des transformations pour devenir finalement hexahydrate cubique de THORVALDSON.

Nous avons montré que tous ces sels doubles réagissent sur le réactif CINH^4 et qu'une partie ou la totalité de la chaux apparemment combinée à l'alumine peut être décelable.

Remarquons, au contraire, que les sels ternaires préparés à partir des solutions d'*aluminate cubique de Thorvaldson* ont des propriétés nettement différentes :

1° Ils ont une composition fixe indépendante de la concentration en sels.

2° Ils n'ont pas de chaux décelable aux réactifs CINH^4 .

Ce sont de *vrais individus chimiques, de vrais sels doubles*.

Il nous a été impossible malheureusement d'étudier minéralogiquement tous ces *composés d'addition à formule variable*.

Si leur nature zéolithique probable d'après leurs propriétés est vraie, l'analyse aux rayons X devrait manifester le même réseau à la grandeur de la maille près.

On pourrait *a priori* se demander que si les sulfoaluminates obtenus par des méthodes diverses sont différents; pourquoi précipitent-ils tous en sphérolithes? Pour répondre à cette objection, nous remarquons d'abord que l'identité apparente des formes cristallines, n'indique nullement la présence des mêmes combinaisons chimiques; il suffit de se rappeler la propriété curieuse des zéolithes d'absorber des corps étrangers, sans que leur réseau cristallin change d'aspect; n'est-il pas le cas pour les sphérolithes obtenues par les méthodes A', B' et C'. C'est peut-être pour cette raison que LAFUMA (137) attribue *aux sulfoaluminates la propriété zéolithique*.

En réalité les sphérolithes se forment toujours à partir des solutions sursaturées par arrangement particulier des aiguilles prismatiques.

Comme par l'examen au microscope polarisant, nous n'avons jamais observé de biréfringence pour ces sphérolithes (quels que soient leur méthode de préparation et leur classement), il en résulte que ces corps sont optiquement isotropes, ils dérivent par conséquent du système cubique.

Les aiguilles prismatiques proviennent donc de l'assemblage des grains appartenant au système cubique. La formation des sphérolithes à partir d'une solution de phénate de chaux et une solution de sulfate d'alumine était vraiment bien visible. Au cours d'agitation on produisait d'abord des grains d'aspect cubique qui se rassemblent ensuite pour former d'abord des aiguilles, puis le groupement de ces derniers donne des sphérolithes comme le montre la microphotographie n° 14. Les sels ternaires dérivant soit de l'aluminate de Thorvaldson, soit de l'aluminate monocalcique hydraté cubique, dans les mêmes conditions de sursaturation précipitent donc en sphérolithes.

Vérification expérimentale. — MM. TRAVERS et LEDUC (138), par évaporation à haute température (50°-70° C.) d'une goutte d'une solution d'aluminate cubique de THORVALDSON, placée sur une lame de verre, ont obtenu des sphérolithes. Ceci est un appui frappant en faveur de notre hypothèse, car la surface d'évaporation étant très grande par rapport au volume du liquide, la solution se concentre très rapidement et par suite de l'existence des phénomènes de faux équilibre, dans un laps de temps excessivement court, on obtient une solution sursaturée et c'est à partir de cette solution qu'il y a formation des sphérolithes.

Les phénomènes ne sont pas analogues si on évapore un

grand volume d'une telle solution à la même température. Comme nous avons vu, il y a formation des cubes isolés.

Donc c'est la sursaturation seule qui est responsable de la formation des sphérolithes par assemblage particulier des aiguilles prismatiques.

La forme des plaques hexagonales qu'on observe dans certains cas, n'est sans doute qu'une apparence due à la perspective, les cristaux sont trop minces pour qu'on puisse les étudier dans leur épaisseur. Nous n'avons pas observé de biréfringence pour ces cristaux. Il est vraisemblable qu'ils dérivent soit du système cubique, soit du système hexagonal vu dans la direction d'isotropie du système cristallin.

SIXIEME PARTIE

Hypothèses sur la Constitution des Aluminates de Chaux hydratés

**Théorie sur la constitution
des aluminates de chaux hydratés
et de leurs sels ternaires**

Introduction

Les aluminates sont les sels d'acide aluminique. D'après les travaux de HACKSPILL et STEMPER (139), relatifs aux hydrates d'alumine, deux hydrates auraient seulement une existence indiscutable :

Le trihydrate appelé acide orthoaluminique de formule :



et le monohydrate appelé acide métaaluminique de formule :

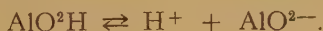


Ces deux acides existent d'ailleurs dans la nature sous les noms respectifs : hydrargilite et diaspore.

WASHBURN (140), a étudié l'ionisation de ces deux acides. Il indique pour l'acide orthoaluminique l'ionisation suivante :



De même, l'acide métaaluminique s'ionise d'après :



Les deux acides peuvent donc donner des sels par addition des bases. Ce qui nous intéresse en particulier, c'est de savoir si les sels de chaux de ces deux acides existent ou non.

Différents auteurs ont cherché à démontrer que les aluminates alcalins ou alcalineux terreux résultent de l'acide métaaluminique par les quatre méthodes suivantes :

I. — Par analyse chimique

PRESCOTT (141), a trouvé qu'une molécule d'hydroxyde d'alumine fraîchement précipité, se dissout exactement dans une molécule de potasse ou soude et conclut que la solution ainsi obtenue doit contenir le métaaluminate.

CAVAZZI (142), a trouvé que l'aluminium métallique se dissout dans la potasse ou la soude pour donner un aluminate contenant exactement une molécule d'alumine pour une molécule d'alcali.

LYTE (143), BOGUSSKY et ZALJESKY (144), ont repris les expériences de CAVAZZI et ont trouvé les mêmes résultats.

Des observations analogues ont été faites par : DEVILLE (145), DITTE (146), GLASSNER (147) et RUSS (148).

HERZ (149), trouve que l'alumine fraîche se dissout dans l'alcali pour donner le métaaluminate, cependant si l'alumine est desséchée, on formerait le composé AlO^3Na^3 .

CARRARA et VESPIGNANI (150), trouvent que même en présence d'un large excès de soude on ne forme que le métaaluminate.

WOOD (151), a déterminé la solubilité de l'aluminium métallique et de l'alumine dans une solution de soude et trouve qu'on fait du métaaluminate.

SLADE (152), a démontré que le raisonnement de HERZ n'est pas suffisant et que suivant le mode et le degré de séchage de l'alumine, on a besoin des proportions différentes de soude.

MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (153), ont préparé l'alumi-

nate de potasse par la dissolution de l'aluminium dans les solutions de potasse, ils ont obtenu un rapport de $\frac{K}{Al.} = 1$

II. — Par la cryoscopie

La constitution de la solution d'aluminate a été étudiée par la cryoscopie par les auteurs suivants :

NOYES et WHITNEY (154), dissolvant des feuillets d'aluminium dans un bain de potasse ou de soude de titre 0,2 N à 0,5 N et n'ont pas observé une différence entre le point de congélation de ces solutions et la solution d'alcali pur. Ils ont conclu que l'aluminate formé ne renferme que deux ions et a par suite la constitution :



SLADE (155), trouve par la même méthode que l'aluminate de soude en solution contient l'acide métaaluminique.

HEYROVSKY (156), a confirmé les observations de SLADE en ce qui concerne les aluminates alcalins et admet que les aluminates alcalino-terreux dérivent également de l'acide métaaluminique (157).

III. — Par la mesure de conductibilité électrique.

CARRARA et VESPIGNANI (158), trouvent un abaissement de conductibilité des aluminates alcalins par rapport aux solutions correspondantes d'alcali.

HANTZSCH (159), trouve par la même méthode qu'une solution contenant une molécule d'acide aluminique pour une molécule de soude, a une conductibilité inférieure à la solution correspondante de soude. De plus, il a remarqué qu'en

ajoutant de la soude à une solution d'aluminate de soude fraîchement préparé, la conductibilité devient additive, ce qui montre que la soude ne se combine pas avec l'aluminate monocalcique.

SLADE et POLACK (160), ont préparé l'aluminate de soude par saturation de la soude par l'aluminium métallique. Ils ont mesuré le volume d'hydrogène dégagé et ont constaté que ce

volume correspond exactement à un rapport de $\frac{\text{Na}}{\text{Al}} = 1$.

Ils sont d'ailleurs arrivés au même résultat par des mesures de conductibilité électrique.

HEYROVSKY (161), trouve qu'en mettant de l'aluminium dans la soude diluée, la conductibilité baisse régulièrement avec augmentation de concentration en aluminate. La courbe de conductibilité ne varie pas de courbure quand le rapport

$\frac{\text{Na}}{\text{Al}}$ atteint la valeur de 3/1 ou 2/1. Il en déduit que les

aluminates alcalins sont formés à partir de l'acide métaaluminique.

IV. — Par la mesure de F. e. m.

HILDEBRAND (163), a mesuré la variation de concentration de l'ion H^+ , au fur et à mesure de l'addition d'une solution de potasse ou de soude à une solution de chlorure d'aluminium, il y a d'abord précipitation de l'alumine, puis sa dissolution. Le point d'inflexion de la courbe obtenue correspond exactement à la dissolution d'une molécule d'alumine dans une molécule d'alcali pour donner AlO^2Na ou AlO^2K .

BLUM (163), a opéré de la même façon et s'est trouvé d'accord avec PRESCOTT. Il indique pour le pH du point d'in-

flexion de la courbe de titration de Cl^3Al par NaOH ou KOH la valeur: 10,5 et 11.

BRITTON (164), a recherché la constitution des solutions d'aluminate de Ca , Ba et Sr . Il a remarqué qu'une molécule d'alumine précipité à partir d'une solution de chlorure d'aluminium, par addition progressive de $\text{Ba}(\text{OH})^2$, $\text{Sr}(\text{OH})^2$ ou $\text{Ca}(\text{OH})^2$ se dissout exactement dans une demi molécule de ces bases et il en conclut que ces aluminates dérivent de l'acide métaaluminique. L'auteur indique pour les points d'inflexions des courbes obtenues par titration de Cl^3Al par $\text{Ba}(\text{OH})^2$ et $\text{Sr}(\text{OH})^2$, les valeurs: 10,43 et 10,60.

De même par titration de $(\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$ par $\text{Ca}(\text{OH})^2$, il obtient le pH de 10,17.

WELLS (165), démontre par la même méthode que les solutions d'aluminate monocalcique obtenues par agitation de l'aluminate anhydre avec de l'eau, contiennent de l'ion métaaluminique.

Remarquons que d'après KÜHL, THILO et CHI (166), de telles solutions contiennent de l'hydrate d'alumine soluble, de dialuminate acide et de la chaux.

Enfin ASSARSSON (167), approuve le point de vue de HEYROVSKY et trouve que les aluminates de chaux dérivent de l'acide métaaluminique.

Comme on le voit, tous ces auteurs sont d'accord que les aluminates dérivent du monoacide aluminique.

Les travaux de MM. TRAVERS et LEDUC (168), ont montré l'existence de l'ion orthoaluminique par les faits suivants:

1° Sous l'influence de la chaleur et en milieu aqueux, les aluminates en bâtonnets, en aiguilles, en hexagones et en sphérolithes se transformeront en aluminate tricalcique cubique.

2° La dissolution de l'aluminate tricalcique cubique se fait d'une façon normale, tandis que pour les autres, il y a un

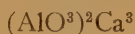
mécanisme de dissolution complexe où apparaît une relation avec l'aluminate monocalcique.

3° Tandis que l'aluminate tricalcique de THORVALDSON résiste à l'action du chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant, il n'en est rien pour les autres, où *toute* la chaux joue le rôle de la chaux libre.

Donc l'aluminate tricalcique cubique se distingue nettement des autres, il ne doit donc pas dériver du même acide aluminique. Ces auteurs l'ont rattaché à l'acide orthoaluminique AlO^3H^3 .

Cet aluminate est stable aux températures élevées, au contraire des aluminates qui dériveraient de l'acide métaaluminique AlO^2H .

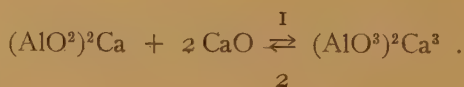
Ils ont assigné à l'aluminate tricalcique cubique la formule :



et aux autres la formule :



de plus, ils ont admis un équilibre entre les deux aluminates suivant l'équation :



la réaction se faisant d'ailleurs beaucoup plus facilement dans le sens (1).

Nos travaux nous ont amené également à admettre que l'aluminate cubique de THORVALDSON dérive de l'acide orthoaluminique.

Nous allons montrer de plus que l'aluminate monocalcique, ses sels basiques et ternaires dérivent soit de l'acide orthoalu-

minique, soit de l'acide métaaluminique, suivant leur méthode de préparation.

Rappelons d'abord les faits suivants que nous avons démontrés au cours de notre travail :

1° *L'aluminate tricalcique cubique ne réagit pas sur le chlorhydrate d'ammoniac, en solution dans l'alcool absolu bouillant.*

2° *L'aluminate monocalcique hydraté: $Al^2O^3 \cdot CaO \cdot 4H^2O$ ne réagit pas non plus sur ce réactif.*

3° *Tous les sels dérivants de cet aluminate monocalcique hydraté (appelés sels A), possèdent seulement une molécule de chaux combinée à l'alumine.*

4° *Les sels basiques ou ternaires préparés à partir d'une solution d'aluminate alcalin (appelés sels B) réagissent totalement sur le chlorhydrate d'ammoniac et la totalité de leur chaux se comporte ainsi comme de la chaux libre, pourtant il n'existe pas d'alumine libre, puisque ces sels se dissolvent entièrement dans l'eau.*

La réactivité des sels B vis à vis du réactif chlorhydrate d'ammoniac, nous fait supposer que ces sels dérivent d'un acide aluminique plus faible que l'acide contenu dans les sels A, l'aluminate monocalcique tétrahydrate et l'aluminate tricalcique hexahydrate.

Pour expliquer ces phénomènes, nous donnons les hypothèses suivantes :

1° *Les sels B dérivent de l'acide métaaluminique :*

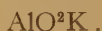


2° *Les sels A, l'aluminate monocalcique tétrahydrate et l'aluminate tricalcique hexahydrate dérivent de l'acide orthoaluminique :*



Nous allons étudier maintenant la préparation et la formule de constitution de chacun de ces sels.

a) **Métaaluminate de potasse.** — En dissolvant de l'aluminium métallique dans une solution de potasse, on fait du métaaluminate de potasse de formule :



b) **Métaaluminate de chaux.** — Il nous semble que sa préparation n'est possible qu'à partir d'une solution de métaaluminate de potasse par action de l'eau de chaux d'après l'équation suivante :



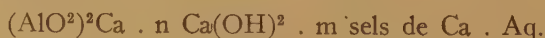
Sa préparation à l'état pur est impossible à cause de formation de ses sels basiques beaucoup plus insolubles que lui-même.

c) **Sels B.** — Tous les composés d'addition avec la chaux ou les sels de Ca préparés à froid à partir du métaaluminate de potasse, dérivent de l'acide métaaluminique, ils ont une constitution analogue à des solutions solides et *toute* leur chaux peut réagir sur le réactif chlorhydrate d'ammoniac.

Les sels basiques dérivant du métaaluminate de chaux auront la formule générale suivante :

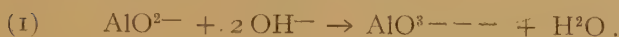


De même les sels ternaires dérivant de cet aluminate correspondront au schéma ci-dessous :



Transformation de l'ion métaaluminique en ion orthoaluminique.

Notre préparation de l'aluminate tricalcique cubique à partir du métaaluminate de potasse, nous amène à penser que l'ion métaaluminique, se transforme sous l'action de la chaleur et en présence des ions OH^- en excès en ion orthoaluminique suivant le schéma suivant :



La transformation du métaaluminate de chaux en orthoaluminate de chaux aura lieu d'après l'équation indiquée par MM. TRAVERS et LEDUC, mais sans tenir compte de l'équation inverse, c'est-à-dire qu'il y a seulement une transformation dans le sens suivant :



En effet, ces auteurs ont supposé qu'il existait équilibre entre les deux sels, par ce que par évaporation à température élevée (50°-70° C.) d'une goutte d'une solution d'aluminate tricalcique cubique, ils ont observé des cristaux en sphérolithes et en hexagones, qu'ils ont considéré comme étant des aluminates « basiques » dérivant de l'acide métaaluminique.

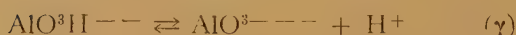
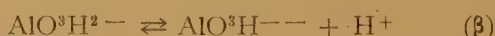
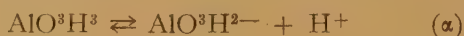
Or nous avons montré que l'analyse chimique de tels cristaux, obtenus à partir de l'aluminate de THORVALDSON, correspondent exactement à l'aluminate tricalcique, d'ailleurs la non réactivité de la chaux qu'ils renferment, sur le chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant, les éloigne de la série des aluminates « basiques ».

Enfin, par l'hypothèse que nous venons de donner ; les aiguilles, les sphérolithes et les hexagones obtenus appartiennent au système cubique.

Nous ne pensons donc pas que l'hypothèse de l'équilibre soit nécessaire.

Orthoaluminates de calcium

En admettant que l'acide orthoaluminique est un triacide ; il pourra théoriquement s'ioniser de trois façons :



exactement comme dans le cas d'acide orthophosphorique.

Par addition d'une base, il pourra donner des sels mono, bi ou tri.

Dans les cas où la base employée est la chaux on aura les aluminates suivants :



L'existence de l'orthoaluminate bicalcique à l'état solide, à priori n'est pas impossible. Au cours de nos expériences, nous n'avons jamais pu l'isoler. Par contre, l'orthoaluminate monocalcique et l'orthoaluminate tricalcique ont une existence certaine.

Préparation de l'orthoaluminate monocalcique

Sa formule correspondra à :



Sa préparation à l'état anhydre se fait par des méthodes habituelles de préparation de l'aluminate monocalcique. Ce corps existe également dans le ciment fondu. L'hydrate s'obtient à partir des solutions de l'aluminate monocalcique anhydre par les deux méthodes que nous avons indiquées.

L'existence de deux *molécules d'eau de constitution* dans cet hydrate, est une vérification expérimentale de notre théorie.

Remarque. — Tous les aluminates « basiques » et composés ternaires préparés à partir des solutions d'aluminates monocalcique dérivent de l'orthoaluminate monocalcique. Il en est de même pour les composés ternaires préparés à partir des sels d'alumine.

Nous assignons à ces aluminates « basiques » la formule générale :



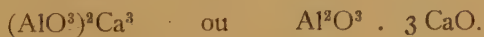
et à ces composés ternaires la formule :



En résumé, chaque fois qu'on combine à haute température une molécule d'alumine avec une molécule de chaux, ou bien quand on dissout à froid de l'alumine dans la chaux, on fait de l'orthoaluminate monocalcique.

Préparation de l'orthoaluminate tricalcique

Sa formule correspond à :

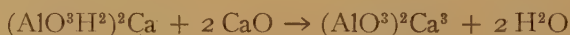


C'est l'aluminate cubique de THORVALDSON dont nous avons étudié précédemment sa préparation.

D'après sa formule, c'est le corps le plus stable parmi les divers aluminates de chaux, ce qui est bien vérifié par ses propriétés.

Transformation de l'orthoaluminate monocalcique en orthoaluminate tricalcique

Quand on ajoute à froid de l'eau de chaux à une solution d'orthoaluminate monocalcique, on ne fait pas de l'orthoaluminate tricalcique, il y a seulement formation de sels « basiques ». Mais la transformation aura lieu à chaud, suivant l'équation suivante :



La préparation de l'aluminate tricalcique par la méthode de MM. TRAVERS et LÉDUC (169) (à partir de l'aluminate monocalcique et l'eau de chaux), ou bien par la méthode que nous avons indiquée (à partir de l'aluminate monocalcique et du phénate de chaux) justifie bien cette transformation.

Applications de la théorie précédente

I.) *Explication de l'instabilité des solutions d'orthoaluminate monocalcique.* — Nous avons déjà signalé l'instabilité relativement très grande des solutions d'aluminate monocalcique par rapport aux solutions d'aluminate cubique de THORVALDSON. Cette altération s'explique très facilement en remarquant que la solution d'aluminate monocalcique contient un sel acide : $(\text{AlO}^3\text{H}^2)^2\text{Ca}$. Le pH de ces solutions est naturellement plus bas que celui des solutions *équivalentes* de sel neutre : $(\text{AlO}^3)^2\text{Ca}^3$, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Remarquons d'ailleurs que cette altération a comme origine l'insuffisance du pH du milieu, puisque par une élévation de pH par addition de phénate de K, nous avons pu les rendre stables.

II) *Explication de la formation de l'alumine cristallisée à partir des solutions concentrées et fortement alcalines de l'aluminate de potasse.* — Au cours de nos expériences de préparation de l'aluminate de potasse par dissolution de l'aluminium métallique, dans la potasse, nous avons remarqué qu'une fois que tout l'aluminium est dissout il y a formation d'un précipité cristallin sur les parois du récipient. Ce précipité est de l'alumine cristallisée.

Nous avons remarqué de même qu'une solution *concentrée* de cet aluminate (9 %) abandonnée à elle-même déposera de l'alumine cristallisée, même *en présence d'un grand excès de potasse* (15 %).

Ces faits ont été observés depuis longtemps par un grand nombre d'auteurs (170 à 178), et n'avaient trouvé une autre explication que l'hydrolyse.

En réalité, ces phénomènes ne s'expliquent pas par la théorie d'hydrolyse, puisque avec les solutions plus diluées et moins alcalines, ils n'auront pas lieu.

Nous rattachons ces phénomènes à notre théorie de transformation de l'acide métaaluminique en acide orthoaluminique.

Nous supposons que par suite de l'action catalytique de la potasse, le métaaluminate de K s'hydrate en donnant l'orthoaluminate de K suivant l'équation suivante :



Cet orthoaluminate monopotassique étant très instable,

donne par action de l'eau de l'alumine cristallisée suivant l'équation suivante :



Cette réaction a d'ailleurs un *coefficient de température* puisque la vitesse de précipitation de l'alumine augmente corrélativement à l'élévation de température de ces solutions.

Remarque (1). — L'aluminate de potasse préparé soit par fusion d'une molécule d'alumine cristallisée dans une molécule de potasse, soit par dissolution à la température ordinaire d'une molécule d'alumine gélatineuse fraîchement préparée dans une molécule de potasse, a une instabilité beaucoup plus grande que la solution équivalente d'aluminate obtenue par dissolution de l'aluminium dans la potasse. Ce fait est tout à fait d'accord avec la théorie proposée.

Remarque (2). — En fondant une molécule d'alumine cristallisée avec trois molécules de potasse, on fait de l'orthoaluminate tripotassique. Les solutions de ce sel sont très stables ; ce qui le rapproche de l'orthoaluminate tricalcique de THORVALDSON.

Remarque (3). — L'alumine cristallisée obtenue à partir des solutions d'aluminate de potasse est insoluble même dans les solutions à 15 % de potasse. Ce fait explique encore la non réversibilité de l'équation de transformation de l'acide métaaluminique en acide orthoaluminique.

Remarque (4). — Les solutions froides et très concentrées de méthaaluminate de K (9 %) additionnées d'un excès d'alcali (15 %), subissent également la transformation en alumine, mais avec une vitesse beaucoup plus lente.

Il est donc logique de penser que cette transformation a

seulement un coefficient de température, et ne dépend pas essentiellement d'elle.

Si l'orthoaluminate tricalcique ne se fait pas à froid, la raison est uniquement la précipitation des sels basiques qui ont une vitesse de formation et peut-être une insolubilité beaucoup plus grande à basse température.

Remarque (5). — FREMY (170) et MM. TRAVERS et SEHNOUTKA (180), avaient remarqué que le métaaluminate de potasse solide, déshydraté à haute température, ne se dissout pas entièrement dans l'eau. FREMY avait pensé que l'eau dégagée pendant la déshydratation produisait l'hydrolyse d'une partie de cet aluminate et que par conséquent le résidu insoluble était de l'alumine.

Nous ne croyons pas à une hydrolyse possible, étant donné les proportions moléculaires d'eau et d'aluminate, et nous pensons plutôt à l'explication suivante: il est certain que les cristaux d'aluminate de potasse contiennent toujours une certaine quantité de potasse libre retenue par l'adsorption, puisqu'on les obtient à partir des solutions renfermant 5 % de KOH en excès. Quand la déshydratation commence, l'eau formée dissout la potasse adsorbée et l'action hydratante de l'alcali relativement concentrée transforme l'anion métaaluminique en anion orthoaluminique, d'où formation d'alumine cristallisée.

SEPTIÈME PARTIE

Hypothèse sur l'existence
des Complexes aluminiques

Hypothèse sur l'existence de complexes aluminiques

On sait que la déshydratation de l'alumine cristallisée et de l'aluminate tricalcique cubique ne commence que vers 280° C., ce qui montre que l'eau fixée n'est pas de cristallisation, mais de constitution.

D'après la théorie que nous venons de donner sur la constitution des aluminates, l'aluminate tricalcique de THORVALDSON dériverait de l'acide orthoaluminique AlO^3H^3 et il aura la formule suivante :



Mais cette formule est incompatible avec la propriété précédente. Comme d'ailleurs on ne peut pas lui donner la formule d'un sel acide, il n'y aurait donc qu'à penser à l'existence d'un complexe où l'atome central est formé de l'Al entouré de groupes de coordination d'hydroxyl.

FORSEN (181), le premier, a pensé à rattacher les sels d'alumine et les aluminates par une chaîne de complexes allant d'un caractère acide à un caractère basique en passant par un corps neutre, tout à fait analogue aux cas des complexes de Co et Cr, comme l'indique le tableau suivant :

TABLEAU.

Analogie des Complexes de Co, Cr et Al dans le systématique de WERNER

$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^6 \right] \text{Cl}^3$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^5 \right] \text{Cl}^2$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^4 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^3 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^2 \right] \text{K}$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3) \right] \text{K}^2$	$\left[\text{Co}(\text{NH}^3)^6 \right] \text{K}^2$
$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3)^6 \right] \text{Cl}^3$	$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3)^5 \right] \text{Cl}^2$	$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3)^4 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3)^3 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3)^2 \right] \text{K}$	$\left[\text{Cr}(\text{NH}^3) \right] \text{K}^2$	$\left[\text{CrCl}^3 \right] \text{K}^2$
$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6 \right] \text{Cl}^3$	$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^5 \right] \text{Cl}^2$	$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^4 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^3 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^2 \right] \text{K}$	$\left[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O}) \right] \text{K}^2$	$\left[\text{Cr}(\text{OH})^2 \right] \text{K}^2$ $\left[\text{C}^2\text{O}^4 \right]^2$
$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O})^6 \right] \text{Cl}^4$	$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O})^5 \right] \text{Cl}^3$	$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O})^4 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O})^3 \right] \text{Cl}$	$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O})^2 \right] \text{Me}$	$\left[\text{Al}(\text{H}^2\text{O}) \right] \text{Me}^2$	$\left[\text{Al}(\text{OH})^6 \right] \text{Me}^3$

Dans ces systématiques, la conductibilité électrique baisse régulièrement d'abord jusqu'au corps neutre et monte après symétriquement.

Remarquons que ces corps neutres sont des composés non dissociables et difficilement solubles; l'insolubilité et le caractère amphotère de l'alumine sont par conséquent d'accord avec la place qu'elle occupe dans le systématique.

Formation de l'ion complexe

L'hydroxyde d'aluminium est un amphotère, se combinant aussi bien avec les acides qu'avec les bases pour donner des sels.

D'après PFEIFFER (182), un amphotère métallique par addition des ions H^+ ou OH^- pourra donner les ions complexes suivants :



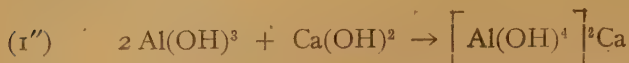
Ce qui nous intéresse en particulier c'est la réaction (2) qui, dans le cas de l'hydroxyde d'aluminium pourrait former deux types d'aluminate dérivant des ions complexes mono-aluminique et trialuminique d'après les équations suivantes :



L'ion complexe correspondant à chacun de ces aluminates est formé d'un atome central Al entouré de groupe de coor-

dination (OH), disposé respectivement d'une façon tétraédrique ou octaédrique.

La formation des aluminates de CaO pourra donc être schématisée ainsi :



où (1'') correspond à la formation de l'aluminate monocalcique :



et (2'') correspond à la formation de l'aluminate tricalcique hexahydrate :



Vérifications expérimentales

Les seules vérifications possibles sont : le spectre aux rayons X et l'allure de déshydratation.

L'alumine cristallisée a quelques propriétés qui la rapprochent des complexes :

1° L'insolubilité très grande dans les acides et les bases ;

2° la rigidité des molécules d'eau qu'elle contient, car la déshydratation commence à 280° C., et les dernières traces d'eau ne partent qu'au-dessus de 900° C. ;

3° l'analogie de son spectre aux rayons — X avec celui de chloroplatinate de potasse.

Etant donné que l'aluminate tricalcique de THORVALDSON a une allure de déshydratation exactement analogue à celle

de l'alumine cristallisée, on peut donc admettre que cet aluminate a également une structure complexe.

En ce qui concerne l'aluminate monocalcique tétrahydrate, on n'observe pas apparemment les mêmes phénomènes; deux molécules d'eau partent déjà entre 110° et 150° C., pourtant l'atome central à quatre valences de coordination doit être théoriquement plus rigide que celui à 6. Nous rejetons par conséquent l'hypothèse de l'existence d'une structure de complexe pour les aluminates monocalciques et nous admettons par contre que l'aluminate tricalcique cubique et l'alumine cristallisée ont une structure de complexe.

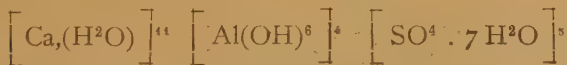
Constitution des sels ternaires dérivant de l'aluminate tricalcique cubique

On pourra de même imaginer que dans les sels ternaires dérivant de l'aluminate tricalcique cubique, l'alumine est bloquée dans un noyau de complexe puisqu'ils ont tous six molécules d'eau de constitution.

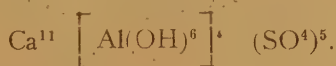
Le sulfoaluminate de calcium de formule:



sera schématisé de la façon suivante:



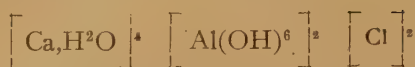
Son hydrate à 6 H²O sera représenté par:



Le chloroaluminate de calcium de formule:



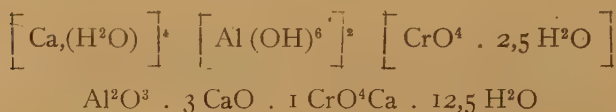
aura la formule développée suivante :



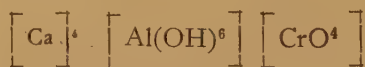
L'hydrate à 6 H²O aura le schéma suivant :



Le chromato et l'iodate aluminate auront respectivement les formules de constitution suivantes :



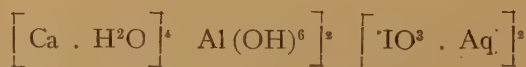
Le hexahydrate sera présenté par :



Pour l'iodatoaluminate de formule :



nous donnons la formule :



Il doit avoir également un hexahydrate correspondant :



Nous pensons que tous les autres sels ternaires dérivant de l'aluminate cubique, on pourrait donner des schémas analogues.

Remarque. — FORSEN (175) et MYLIUS (176), ont attribué à tous les aluminates de chaux ainsi qu'à tous leurs sels ternaires, une structure de complexe. Or, nous avons montré, dans notre travail que sauf l'aluminate tricalcique cubique, tous les autres aluminates et tous les sels ternaires préparés par ces auteurs n'ont aucune individualité chimique, nous ne voyons donc pas comment on peut les prendre pour des complexes.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous pouvons résumer ainsi les résultats principaux des recherches exposées dans notre travail :

I. — Par action d'une *solution d'aluminate de potasse* sur une *solution* bouillante de phénate de chaux et de potasse, on précipite l'aluminate tricalcique hydraté cubique *très pur*. (Voir la microphotographie n° 1).

II. — Par action sur la même solution bouillante de phénate (Ca + K) : 1° d'une solution d'aluminate monocalcique ; 2° d'un gel d'alumine fraîchement précipité ; 3° d'aluminium métallique ; on forme également de l'aluminate cubique de THORVALDSON. (Voir les microphotographies n° 2, 3 et 4).

L'aluminate tricalcique hexahydrate cubique présente les propriétés suivantes :

a) Les six molécules d'eau qu'il contient sont de *constitution*.

b) Par calcination entre 700°-950° C., on n'observe aucune décomposition avec mise en liberté de chaux, *contrairement à ce qu'indique THORVALDSON*.

c) L'aluminate cubique se dissout dans l'eau *en conservant sa formule*.

d) Par évaporation à température supérieure à 25° C. de ses solutions, on obtient *des cubes d'hexahydrate*.

e) Par évaporation à température inférieure à 26° C, on précipite de l'aluminate *en hexagones, en sphérolithes et en aiguilles*, que nous considérons comme des hydrates supérieurs de l'aluminate tricalcique. *L'individualité chimique du sel reste la même*. (Voir les microphotographies n° 5).

III. — Les solutions d'aluminate de THORVALDSON réagissent sur les solutions de sel de chaux en formant les sels ternaires correspondants, de formule très bien définie, avec le sulfate de chaux nous avons obtenu le *sel de* CANDLOT de formule :



(Voir la microphotographie n° 6).

Avec le chlorure de calcium, nous avons obtenu le *sel de* FRIEDEL :



(Voir la microphotographie n° 7).

Avec le chromate de chaux il y a formation de :



(Voir la microphotographie n° 9 et 10).

Enfin avec l'iodate de chaux, nous avons préparé le composé :



(Voir la microphotographie n° 8).

Tous ces sels jouissent des propriétés suivantes :

- a) Ils ont une *individualité* chimique définie;
- b) Ils n'ont pas de chaux décelable au réactif chlorhydrate d'ammoniac en solution dans l'alcool absolu bouillant.
- c) Ils se déshydratent tous de la même façon que l'aluminate cubique de THORVALDSON, c'est-à-dire renferment 6 molécules d'eau de constitution.

IV. — Nous avons préparé de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé par 2 méthodes.

Cet aluminate présente les propriétés suivantes :

- a) Il contient deux molécules d'eau de constitution.
- b) Il n'a pas de chaux décelable au réactif CINH^4 .
- c) Il possède les propriétés d'un zéolithe.

V. — Nous avons préparé du sulfoaluminate de chaux et du chloroaluminate de chaux par action d'une solution de de phénate de chaux sur une solution de sel de calcium correspondant et avons constaté que ces corps n'ont aucune individualité chimique définie.

VI. — Nous avons classé les aluminates de chaux et leurs composés ternaires d'après leurs propriétés chimiques et en particulier par leur action sur CINH^4 en solution dans l'alcool absolu bouillant.

a) L'aluminate tricalcique cubique et les sels ternaires qui en dérivent sont absolument inattaquables par ce réactif ; ce sont de vraies combinaisons définies.

b) L'aluminate monocalcique hydraté et les composés ternaires qui en dérivent, présentent la particularité de contenir toujours une molécule de chaux liée à l'alumine, non décelable au réactif CINH^4 .

c) Les aluminates obtenus à partir de l'aluminate de potasse (dissolution de l'aluminium dans la potasse), au contraire, se comporte vis à vis de ce réactif, comme si toute la chaux de l'aluminate était « libre ».

Dans les deux derniers cas, les sels obtenus présentent des variations de composition en fonction des conditions de préparation.

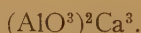
VI. — Nous pensons que la divergence des propriétés des composés ternaires précédemment étudiés, se rattache à la nature différente de l'acide aluminique qu'ils contiennent.

Nous considérons l'aluminate monocalcique hydraté comme un sel acide de l'acide orthoaluminique AlO^3H^3 et lui assignons la formule :



qui explique très bien ses deux molécules d'eau de constitution.

Nous admettons, avec MM. TRAVERS et LEDUC, que l'aluminate tricalcique cubique est le sel neutre de l'acide orthoaluminique, sa formule est :



Nous supposons que l'orthoaluminate monocalcique se transforme sous l'action de la chaux et d'une élévation de température en orthoaluminate tricalcique suivant l'équation :

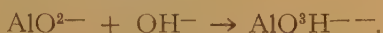


Nous n'avons jamais remarqué la *réaction inverse*. Enfin, nous *supposons*, au contraire, que l'aluminate de potasse obtenu par *dissolution de l'aluminium métallique dans la potasse dérive de l'acide métaaluminique* : AlO^2H .

Les aluminates de chaux préparés à température inférieure à 26° C., à partir de cet aluminate, par action de l'eau de chaux par exemple, dérivent également de cet acide. Toute la chaux liée à l'alumine réagit sur CINH^4 en solution dans l'alcool absolu bouillant comme si elle était libre.

Il en résulte que l'acide métaaluminique est plus faible que l'acide orthoaluminique.

L'anion métaaluminique se transformerait en anion orthoaluminique par élévation de température en milieu de pH convenable, suivant l'équation :



Nous n'avons jamais remarqué la réaction inverse. La précipitation de l'alumine cristallisée à partir des solutions d'aluminate monopotassique s'explique bien d'après la théorie proposée.

VIII. — Enfin, nous avons montré la possibilité d'envisager l'alumine cristallisée BAYER, l'aluminate tricalcique cubique et les sels qui en dérivent comme des complexes.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les dipôles en Chimie

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 8 novembre 1937. -

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

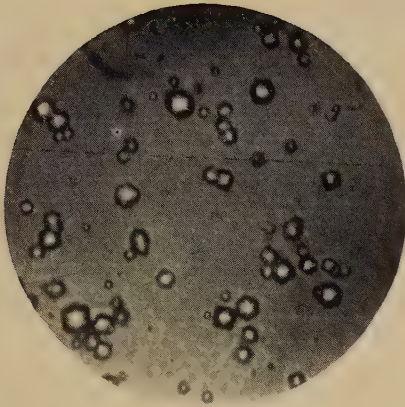
Nancy, le 10 novembre 1937.

Le Recteur de l'Académie,

BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

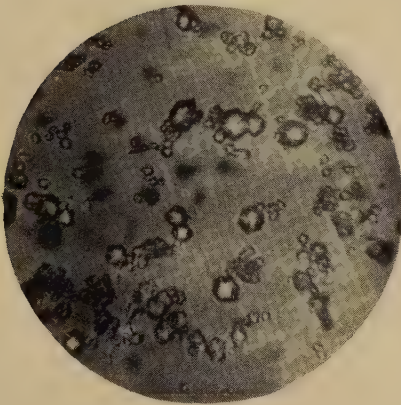
PLANCHE I



Grossissement 350.

FIG. 1.

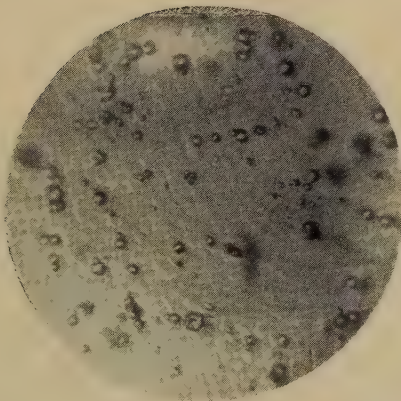
Aluminate tricalcique cubique
préparé par action
du phénate de chaux
sur l'aluminate de potasse.



Grossissement 350.

FIG. 2.

Aluminate tricalcique cubique
préparé par action
du phénate de chaux
sur l'aluminate monocalcique

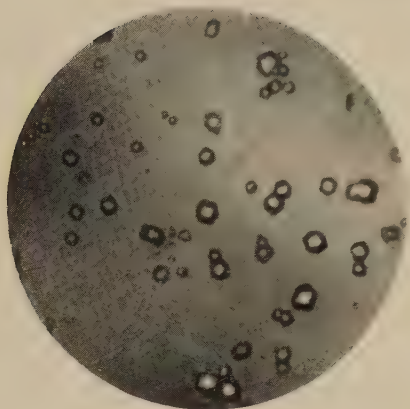


Grossissement 350.

FIG. 3.

Aluminate tricalcique cubique
préparé par action
du phénate de chaux
sur l'alumine gélatineux.

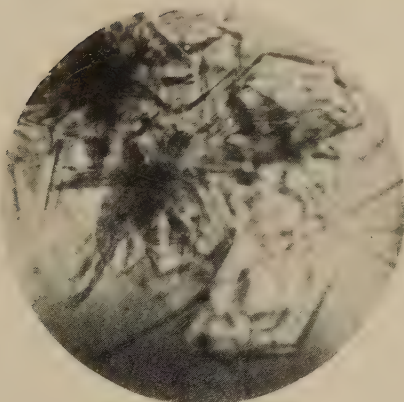
PLANCHE II



Grossissement 350.

FIG. 4.

Aluminate tricalcique cubique
préparé par action
du phénate de chaux
sur l'aluminium métallique.



Grossissement 350.

FIG. 5.

Aluminate tricalcique en aiguilles,
sphérolithes et hexagones obte-
nus par évaporation à basse
température ($t < 21^{\circ} \text{C.}$)
d'une solution d'aluminate tri-
calcique cubique.

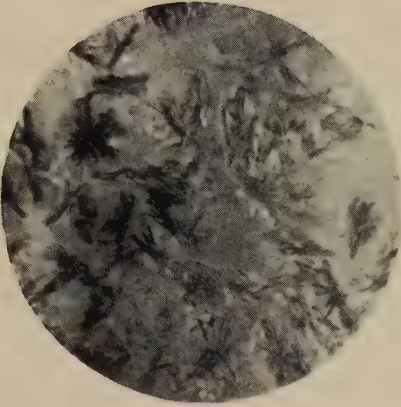


Grossissement 350.

FIG. 6.

Sulfoaluminate tricalcique:
 $\text{Al}^2\text{O}^3 \cdot 3 \text{CaO} \cdot 2,5 \text{SO}^4\text{Ca} \cdot 29 \text{H}^2\text{O}$
préparé à partir de l'aluminate
de THORVALDSON.

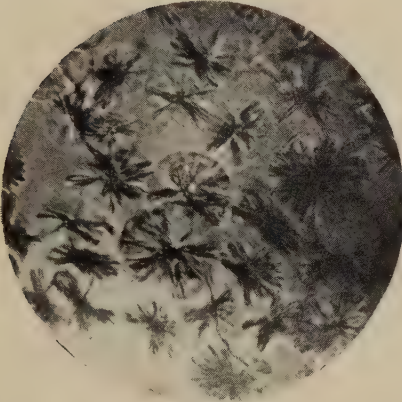
PLANCHE III



Grossissement 350.

FIG. 7.

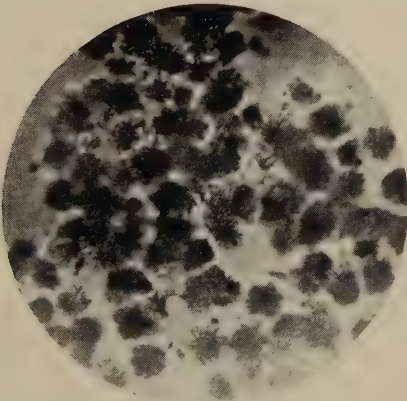
Chloroaluminate tricalcique :
 Al^2O^3 . 3 CaO . 1 CaCl^2 . 10 H^2O
 préparé à partir de l'aluminate
 de THORVALDSON.



Grossissement 350.

FIG. 8.

Iodatoaluminate tricalcique :
 Al^2O^3 . 3 CaO . 1 $(\text{IO}^3)^2\text{Ca}$. Aq.
 préparé à partir de l'aluminate
 de THORVALDSON.

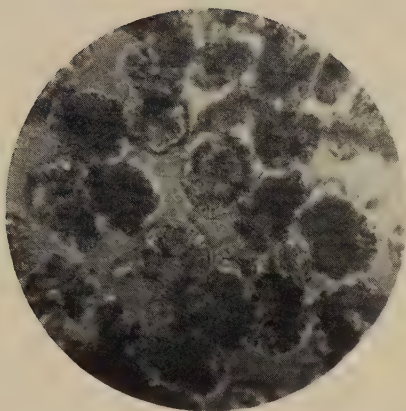


Grossissement 350.

FIG. 9.

Chromoaluminate tricalcique
 en sphérolithes :
 Al^2O^3 . 3 CaO . 1 CrO^4Ca . Aq.
 préparé à partir de l'aluminate
 de THORVALDSON.

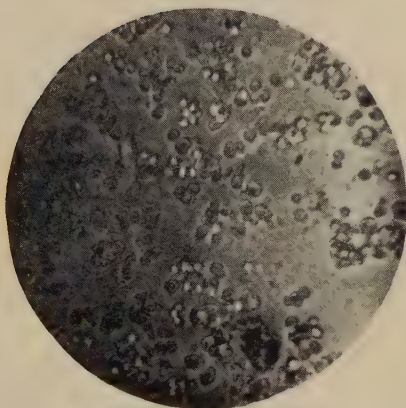
PLANCHE IV



Grossissement 350.

FIG. 10.

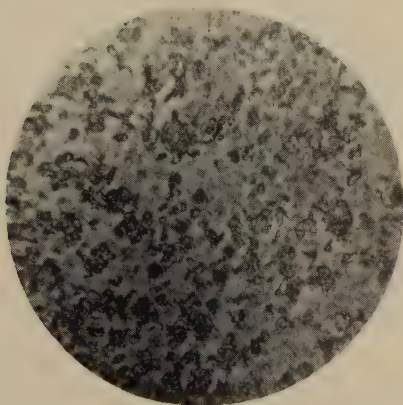
Chromoaluminate tricalcique
en hexagones :
 Al^2O^3 . 3 CaO . 1 CrO^1Ca . Aq.
préparé à partir de l'aluminate
de THORVALDSON.



Grossissement 350.

FIG. 11.

Aluminate monocalcique
hydraté cubique :
 Al^2O^3 . CaO . 5 H^2O .



Grossissement 350.

FIG. 12.

Sulfoaluminate monocalcique
cubique :
 Al^2O^3 . CaO . 0,71 SO^1Ca . Aq.

PLANCHE V

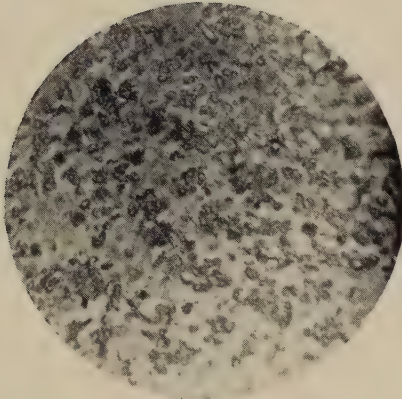


FIG. 13.

Chloroaluminate monocalcique
 Al^2O^3 . CaO . 0,55 CaCl^2 . Aq.
 cristaux cubiques.

Grossissement 350.



FIG. 14.

Sulfoaluminate de calcium:
 Al^2O^3 . 2,41 CaO . 2,33 SO^4Ca . Aq.
 obtenu par action
 du phénate de chaux
 sur le sulfate d'alumine.

Grossissement 350.

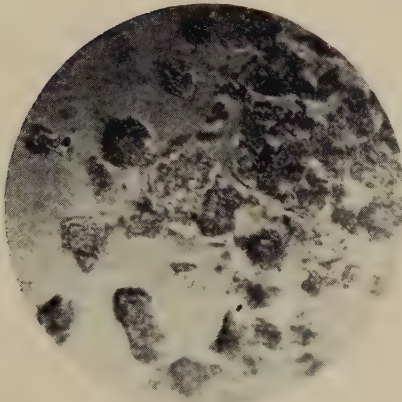


FIG. 15.

Chloroaluminate de calcium:
 Al^2O^3 . 1,83 CaO . 0,94 CaCl^2 . Aq.
 obtenu par action
 du phénate de chaux
 sur le chlorure d'aluminium.

Grossissement 350.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE CHATELIER. — *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Paris, 2^{me} édit. (1904)
2. RANKIN. — *Journ. Ind. and Eng. Chem.*, 71:466 (1915).
3. BRAUNMILLER et BOGUE. — *Bur. of. stand. Journ. of. Res.*, 5:813 (1930).
4. GALLO. — *Gazz. Chim. Ital.*, 38 (2):156 (1908).
5. BATES. — *Bur. of Stand. Res.*, sept. 27 (1921).
6. CANDLOT. — *Bull. Soc. Enc.*, juillet (1890), Paris.
7. W. MICHAELIS. — *Tonind. Zng.*, p. 105 (1892).
8. L. FORSEN. — *Zement*, 19:130 (1930).
9. TISSIER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1:289 (1858-1859).
10. LÖWIG. — *Färber Ztg.*, 43 (1878).
11. CANDLOT. — *Ciments et Chaux* (1891), Librairie Baudry.
12. ALLEN et ROGERS. — *Am. Chem. Journ.*, 24:304 (1900).
13. NORTH. — *Thèse*, Paris (1909).
14. KAISERMANN. — *Kolloidchem. Beihefte*, 1:423 (1910).
15. RANKIN. — *Am. Journ. Soc.* (4), 39:1 (1915).
16. BATES. — *Tech. Pap. Bur. of Stand.*, n° 197, p. 5 (1921).
17. RANKIN et MERWIN. — *Journ. Am. Chem. soc.*, 38:568 (1916).
18. KLEIN et PHILLIPS. — *Tech. Pap.*, n° 43 (1916).
19. BATES et KLEIN. — *Tech. Pap.*, n° 78 (1916).
20. PULFRICH et LINCK. — *Kolloid Ztg.*, 34:117 (1924).
21. KRISTO RADEFF. — *Zement*, 14:177 (1925).
22. LERCH et BOGUE. — *J. Phys. Chem.*, 31:1627 (1927).
23. L.-S. WELLS. — *Bur. of Stand. Res. Pap.*, n° 34:951 (1928).
24. TH. THORVALDSON et N.-S. GRACE. — *Canadien Jour. of Res.*, mars, 140 (1929).
25. TH. THORVALDSON, N.-S. GRACE et V.-A. VIGFUSSON. — *Loc. cit.*, p. 42.
26. TH. THORVALDSON, N.-S. GRACE et V.-A. VIGFUSSON. — *Loc. cit. sept.*, 205 (1929).
27. THORVALDSON. — *Loc. cit.*, sept., 206 (1929).
28. THORVALDSON. — *Loc. cit.*, sept., 202 (1929).

29. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII, mars: 284 (1930).
30. G. ASSARSSON. — *Z. anorg. Chem.*, 191: 333 (1930).
31. K. KOYANAGI. — *J. Soc. Chem.*, Ind. Jap., 34: 294 (1931).
32. S. NAGAI. — *Z. anorg. Chem.*, 207: 313 (1932).
33. W. MYLIUS. — *Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze. Acta. Academie Aboensis*, p. 71.
34. MYLIUS. — Loc. cit., p. 72.
35. K. KOYONAGI. — *Zement*, n° 10: 129 (1933).
36. TRAVERS et LEDUC. — *Thèse*, Nancy, 18 (1934).
37. H. LAFUMA. — *C. R.*, 196 à 1.671 (1933).
38. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 29.
39. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 31.
40. R. NACKEN et R. MOSELBACH. — *Z. anorg. Chem.*, 227: 328 (1936).
41. ANDEREGG et HUBBEL. — *Procced. Am. Soc. Tes. Mat.*, 29 (II): 454 (1924).
42. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., mars, p. 41.
43. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., mars, p. 43.
44. H. LE CHATELIER. — Loc. cit., (1887).
45. H. KÜHL. — *Zement Chemie in Théorie und Praxis*, 42, Berlin (1929).
46. HASLAM. — *J. Am. Chem. soc.*, 46: 308 (1924).
47. CAVAZZI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 15: 202 (1885).
48. TRAVERS et SEHNOUTKA. — Loc. cit., p. 254.
49. WEISBERG. — *Bull. Soc. Chim.*, 776 (1899).
50. TRAVERS et SEHNOUTKA. — Loc. cit., p. 293.
51. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 44.
52. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., mars, p. 29.
53. BATES. — Loc. cit., p. 5.
54. THORVALDSON. — Loc. cit., mars, p. 38.
55. WHITE et EMELY. — *Bull. U. S. Bur. of Stand.*, 12: 289 (1915).
56. LERCH et BOGUE. — *J. Ind. and Eng. Chem.*, 18: 739 (1926).
57. ANDEREGG et HUBBEL. — Loc. cit., p. 454.
58. H. LE CHATELIER. — Loc. cit., (1929).
59. H. KÜHL. — *Zement Chemie in Théorie und Praxis*, 42 (1929).
660. BATES. — Loc. cit., p. 6.

61. WELLS. — Loc. cit., p. 971.
62. WELLS. — Loc. cit., p. 971.
63. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., sept. p. 203.
64. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 36.
65. TRAVERS et SEHNOUTKA. — Loc. cit., p. 307.
66. THORVALDSON. — Loc. cit., mars, p. 44.
67. THORVALDSON. — Loc. cit., sept., p. 203.
68. KÜHL. — *Zement*, 18:252 (1934).
69. TRAVERS et CLAUSE. — Thèse, Nancy, 44 (1936).
70. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., sept., p. 203.
71. THORVALDSON. — Loc. cit., p. 38.
72. THORVALDSON. — Loc. cit., sept., p. 205.
73. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 58.
74. THORVALDSON et Collaborateurs. — Loc. cit., sept., p. 203.
75. CANDLOT. — *Bull. Soc. Enc. Ind. Nat.*, juillet (1890).
76. MICHAELIS. — *Tonind Zng.*, 105 (1812).
77. THORVALDSON. — Loc. cit., mars, p. 1.
78. FORSEN. — *Zement*, 10:1.130 (1930).
79. CANDLOT. — *Ciments et Chaux hydrauliques*, Paris, 331 (1898).
80. MICHAËLIS. — Loc. cit., 16:105 (1892).
81. SCHOTT. — *Tonind, Zng.*, 819 (1894).
82. KLINKERBERG. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 14:365 (1895).
83. DEVAL. — *Soc. Enc. Ind. Nat.*, 5:49 (1900).
84. REBUFFAT. — *Gazz. Chim. Ital.*, 32 (11):158 (1902).
85. ART. — *Bull. Soc. Chim.*, 1:301 (1902).
86. POIRSON. — *Ciment*, 6:108 (1910).
87. KÜHL et ALBERT. — *Zement*, 12:279 (1923).
88. Mc INTIRE et SHAW. — *Social Science*, 19:125 (1925).
89. KLEIN et PHILLIPS. — *Techn. Pap. Bur. Stand.*, n° 43 (1916).
90. LAFUMA. — Thèse, Paris (1925).
91. SHELTON. — *Ind. Eng. Chem.*, 17:1.267 (1925).
92. MARTIN. — *Chimie et Industrie*, 5° Congrès, 506 (1926).
93. LERCH, ASTHON et BOGUE. — *Bur. of Stand*, n° 54:715 (1929).
94. TRAVERS et SEHNOUTKA. — Loc. cit., p. 332.
95. H. LE CHATELIER et FORET. — *C. R.*, 1.423 (1931).
96. KOYONAGI. — *Zement*, n° 48:1.016 (1931).
97. FORSEN et MYLIUS. — *Acta Academie Aboensis*, p. 90.

98. DANA. — *Sys. of Mineral*, New-York, 976 (1911).
99. LARSEN. — *U. S. Geol. Surrey Bull.*, 679 (1921).
100. TRAVERS et LEDUC. — *Loc. cit.*, p. 67.
101. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 329.
102. CANDLOT. — *Loc. cit.*, p. 682.
103. KÜHL et ALBERT. — *Zement*, 12:279 (1923).
104. TRAVERS et LEDUC. — *Loc. cit.*, p. 64.
105. TRAVERS et LEDUC. — *Loc. cit.*, p. 65.
106. CANDLOT. — *Loc. cit.*, p. 683.
107. FRIEDEL. — *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 10:122 (1897).
108. POIRSON. — *Ciment*, 6:108 (1910).
109. LAFUMA. — *Loc. cit.*, p. 51.
110. KÜHL et UHLRICH. — *Zement*, 44 (1925).
111. L.-S. WELLS. — *Bur. of Stand. Res. Pap.*, 34:1.003 (1928).
112. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 314.
113. H LE CHATELIER et FORET. — *C. R.*, 711 (1930).
114. FORSEN et MYLIUS. — *Loc. cit.*, p. 102.
115. NACKEN. — *Z. anorg. Chem.*, 27:226 (1936).
116. MYLIUS. — *Loc. cit.*, p. 121.
117. H. LE CHATELIER et FORET. — *C. R.*, 1.423 (1931).
118. RANKIN. — *Am. Journ. SCI.*, 39:1 (1915).
119. BATES. — *Loc. cit.*, p. 3.
120. DYCKERHOFF. — *Dissert.*, (1924).
121. PELOUZE. — *Ann. Chim.*, 1:289 (1858-1859).
122. DUFAU. — *C. R.*, 131:541 (1900).
123. ZULKOWSKI. — *Chem. Ind.*, 24:369 (1901).
124. NORTH. — *Thèse*, Paris (1909).
125. KAISERMANN. — *Kolloïdchem. Beihefte*, 1:423 (1910).
126. ASSARSSON. — *Die Entstehungsbedingungen der Hydratischen Verbindungen in sys.*, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, p. 98.
127. NACKEN. — *Loc. cit.*, p. 226.
128. TRAVERS et CLAUSE. — *Loc. cit.*, p. 44.
129. WELLS. — *Loc. cit.*, p. 957.
130. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 290.
131. KÜHL et ULRICH. — *Loc. cit.*, p. 51.
132. WELLS. — *Loc. cit.*, p. 978.
133. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 320.
134. NACKEN. — *Loc. cit.*, p. 226.

135. REBUFFAT. — Loc. cit., p. 157.
136. LERCH, ASHTON et BOGUE. — Loc. cit., p. 714.
137. LAFUMA. — *Rev. Mat. const.*, 1: 45 (1931) - 458 (1932).
138. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 38.
139. HACKSPILL et STEMPEL. — *Chimie et Industrie*, VIII^e Congrès, p. 151 (1929).
140. WASHBURN. — *Principales of Physical Chemistry*, 362 (1921).
141. PRESCOTT. — *J. Am. Chem. soc.*, 2: 27 (1880).
142. CAVAZZI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 15: 205 (1885).
143. LYTE. — *Chem. News.*, 51: 109 et 201 (1885).
144. BOGUSSKY et ZALJESKY. — *Chem. Zt.*, 14: 148 (1890).
145. DEVILLE. — *Ann. Chim. Phys.*, 61: 333 (1861).
146. DITTE. — *C. R.*, 116: 183 et 386 (1893).
147. GLASSNER. — *Chem. Ind.*, 25: 186 (1902).
148. RUSS. — *Z. anorg. Chem.*, 41: 216 (1904).
149. HERZ. — *Z. anorg. Chem.*, 25: 155 (1900).
150. CARRARA et VESPIGNANI. — *Gazz Chim. Ital.*, 30: 11 et 35 (1900).
151. WOOD. — *J. Chem. Soc., (London)*, 93: 417 (1908).
152. SLADE. — *Z. Electrochem.*, 17: 261 (1911).
153. TRAVERS et SEHNOUTKA. — Loc. cit., p. 260.
154. NOYES et WHITNEY. — *Z. Phys. Chem.*, 15: 694 (1894).
155. SLADE. — *Z. Electrochem.*, 17: 261 (1911).
156. HEYROWSKY. — *J. Chem. Soc., (London)*, 117: 1.013 (1920).
157. HEYROWSKY. — *Chem. News.*, 125: 198 (1922).
158. CARRARA et VESPIGNANI. — Loc. cit., p. 11 et 35.
159. HANTZSCH. — *Z. anorg. Chem.*, 30: 280 (1902).
160. SLADE et POLACK. — *Trans. Faraday Soc.*, 10: 150 (1914).
161. HEYROWSKY. — *Z. Chem. Soc., (London)*, 117: 1.013 (1920).
162. HILDEBRAND. — *J. Am. Chem. Soc.*, 35: 864 (1913).
163. BLUM. — *J. Am. Chem. Soc.*, 35: 1.499 (1913).
164. BRITTON. — *J. Chem. Soc. (London)*, 422 (1927).
165. WELLS. — Loc. cit., p. 981.
166. KÜHL, THILO et CHI. — *Zement*, Bd. 23, p. 249.
167. ASSARSSON. — Loc. cit., p. 154.
168. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 54.
169. TRAVERS et LEDUC. — Loc. cit., p. 29.

170. BAUNSDORF. — *P. A.*, 27:275 (1883).
 171. CAVAZZI. — *Gazz. Chim. Ital.*, 15:202 (1885).
 172. BAYER. — *Chem. Ztg.*, 12:1209 (1888).
 173. DITTE. — *C. R.*, 116:183 (1893).
 174. ALLEN et ROGERS. — *Am. Chem. Journ.*, 24:304 (1900).
 175. HANTZSCH. — *Zeitschr. anorg. Chem.*, 30:296 (1902).
 176. RUSS. — *Zeitschr. anorg. Chem.*, 41:216 (1904).
 177. WEISER. — *Chemistry*, 24:505 (1920).
 178. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 259.
 179. FREMY. — *Ann. Chim. Phys.* (3), 12:362 (1844).
 180. TRAVERS et SEHNOUTKA. — *Loc. cit.*, p. 260.
 181. FORSEN. — *Die Chemie des Portland zementes in Komplex Chemischer Darstellung. Zement* (1933), p. 6.
 182. PFEIFFER. — *Berichte*, 40:4036 (1907).
 183. FORSEN. — *Loc. cit.*, p. 9, 11, 14 et 19.
 184. MYLIUS. — *Loc. cit.*, p. 51 à 60.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	9
INTRODUCTION	11
PREMIÈRE PARTIE	
<i>Recherches sur l'aluminatè tricalcique hydraté cubique</i>	13
CHAPITRE PREMIER	
Travaux antérieurs et leurs discussion	15
CHAPITRE II	
Nos différentes méthodes de préparation	25
CHAPITRE III	
Etude des propriétés de l'aluminatè tricalcique cubique	41
DEUXIÈME PARTIE	
<i>Recherches sur les sels ternaires de l'aluminatè tricalcique hydraté cubique avec les sels de chaux</i>	57
CHAPITRE PREMIER	
Sulfoaluminatè de chaux	61
CHAPITRE II	
Chloroaluminatè de chaux	77

	Pages
CHAPITRE III	
Iodato et chromoaluminate de chaux	91
TROISIÈME PARTIE	
<i>Recherches sur l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé.</i>	97
CHAPITRE PREMIER	
Préparation de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé	99
CHAPITRE II	
Propriétés chimiques de l'aluminate monocalcique...	105
CHAPITRE III	
Propriété zéolithique de l'aluminate monocalcique hydraté cristallisé	111
QUATRIÈME PARTIE	
<i>Préparation des composés ternaires par l'action de phénate de chaux sur les sels d'alumine</i>	117
CHAPITRE PREMIER	
Sulfoaluminate de chaux	119
CHAPITRE II	
Chloroaluminate de chaux	125
CINQUIÈME PARTIE	
<i>Etude comparée de divers composés ternaires d'alumine, de chaux et de sels de chaux</i>	131

SIXIÈME PARTIE

Pages

<i>Hypothèses sur la constitution des aluminates de chaux hydratés</i>	145
--	-----

SEPTIÈME PARTIE

<i>Hypothèse sur l'existence du complexe aluminique</i>	163
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	173
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	179
